N° d'ordre :

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard LOTZ

PREMIÈRE THÈSE

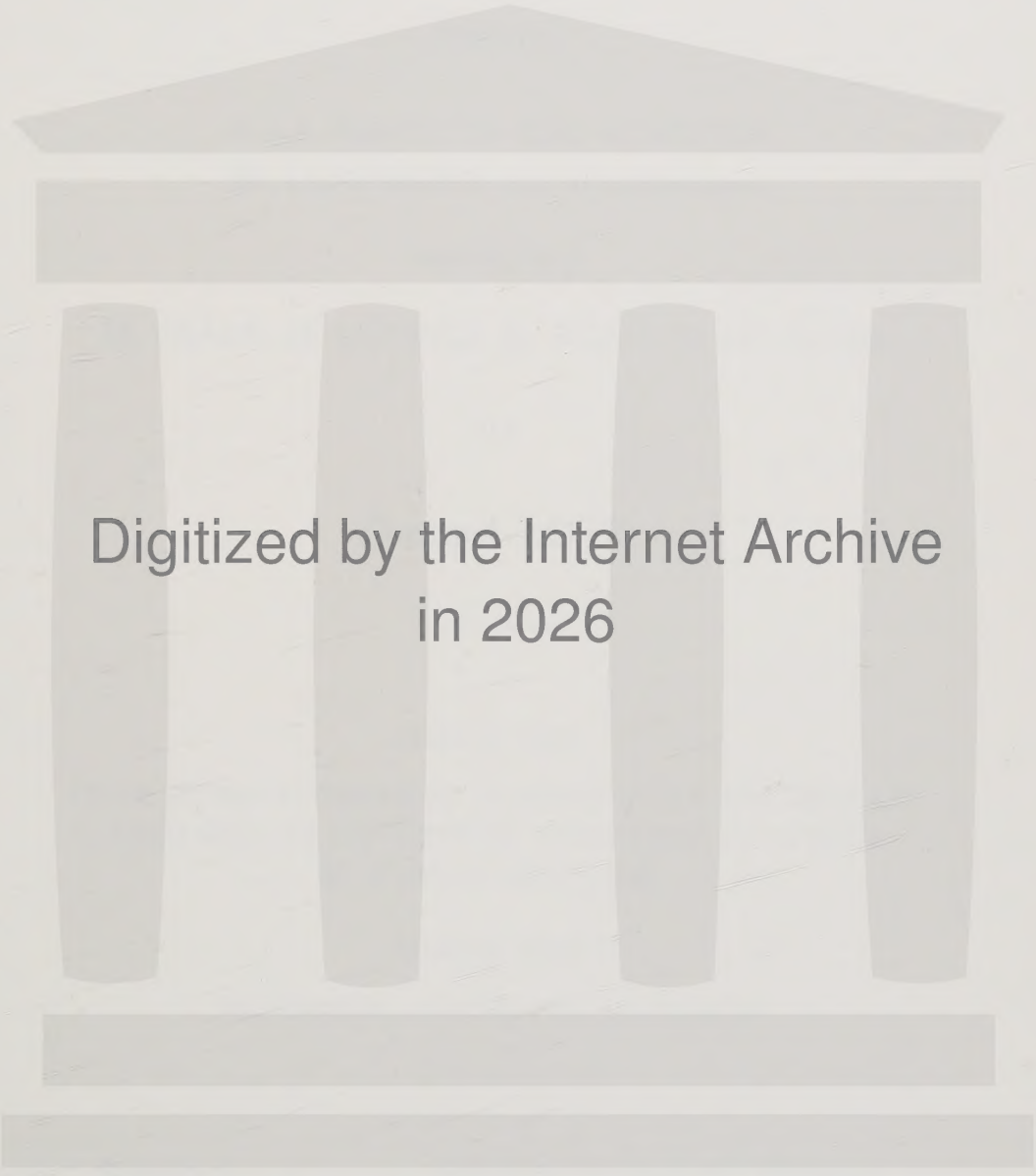
ÉTUDE PHYSICOCHIMIQUE ET MORPHOLOGIQUE DES CRISTAUX LAMELLAIRES DE COPOLYMÈRES BISÉQUENCÉS DE STYRÈNE ET D'OXYDE D'ÉTHYLÈNE.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 1968 devant la Commission d'Examen :

MM. S. GOLDSZTAUB Président
H. BENOIT Examinateur
R. WEISS »
A. J. KOVACS »


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552712_0003

N° d'ordre :

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard LOTZ

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE PHYSICOCHIMIQUE ET MORPHOLOGIQUE DES CRISTAUX LAMELLAIRES DE COPOLYMÈRES BISÉQUENCÉS DE STYRÈNE ET D'OXYDE D'ÉTHYLÈNE.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 1968 devant la Commission d'Examen :

MM. S. GOLDSZTAUB Président
H. BENOIT Examinateur
R. WEISS »
A. J. KOVACS »

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

U N I V E R S I T E D E S T R A S B O U R G
F A C U L T E D E S S C I E N C E S

Doyen : Professeur J.H.VIVIEN
Doyen Honoraires : A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT
Professeurs Honoraires : P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN, G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, Mle S.GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER	T.	Chimie générale
J.ROTHE	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S.GORODETZKY	T.	Physique générale et physique nucléaire
L.SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE	T.	Chimie Physique
R.LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M.PEREY	T.	Chmie nucléaire
S.GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	T.	Biologie générale
H.BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G.MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H.SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A.GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE	T.	Physique générale
F.STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B.WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J.BRENET	T.	Electrochimie
G.OURISSON	T.T.P.	Chimie
A.COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF	T.	Physique générale
J.FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG	T.	Physique
J.P.LONGCHAMP	T.T.P.	Physique
A.DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET	T.T.P.	Chimie physique
R.ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique

A.ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH	T.	Microbiologie
A.SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J.COGNE	T.T.P.	Géologie
A.FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	T.T.P.	Physique
P.MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.EBEL	T.	Chimie biologique
J.PARROD	T.T.P.	Chimie
R.WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D.MAGNAC	T.T.P.	Physique
M.DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P.ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D.BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M.ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E.DANIEL	T.	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	T.	Physique
J.GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P.CARTIER	T.	Mathématiques
G.REEB	T.	Topologie
F.NORGUET	T.	Analyse supérieure
R.CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J.WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M.BRINI	P.S.C.	Chimie
G.PERNY	P.S.C.	Physique
R.BARO	P.S.C.	Physique
H.DURANTON	P.S.C.	Botanique
R.WEISS	T.T.P.	Chimie
P.FERDERLIN	T.T.P.	Chimie
J.LERAY	P.S.C.	Physique
J.P.SCHWING	P.S.C.	Chimie
M.SIESKIND	P.S.C.	Physique
G.MONSONEGO	T.	Physique théorique
P.GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C.WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères Industriels
P.A.MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G.WEILL	P.S.C.	Physique
J.M.BLOCH	T.	Chimie
A.CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E.FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J.LUCAS	P.S.C.	Géologie
G.GLAESER	T.	Mathématiques
J.J.THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
J.H.WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D.FORTA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs associés :

S.R. DE GROOT	Physique
R.H. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire

G.LUMER	Mathématiques
R.MORIARTY	Chimie organique
J.AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de conférences

H. DANAN	Physique
Mme Ch.WINTER	Physique
J.P.EBERHART	Minéralogie
Mme D.GAGNIANT	Chimie
X.FERNIQUE	Mathématiques
J.STREITH	Chimie
F.GAUTIER	Physique propédeutique
G.SUTTER	Physique électronique
J.L.VERDIER	Mathématiques
J.M.LEHN	Chimie
Cl.ROBERT	Physique
M.LACROUTE	Biologie végétale
M.GOUNOT	Botanique
J.PRADINES	Mathématiques
A.GIRARDIE	Biologie animale
F.BECKER	Physique mathématique
J.DEHAND	Chimie minérale
Cl.GODBILLON	Mathématiques
M.KAROUBI	Mathématiques
A.MIGNOY	Mathématiques appliquées

Maîtres de conférences Associés

V.AVANISSIAN	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

A mes parents

A ma femme
A notre fils

Ce témoignage de mon affection

A Monsieur Henri BENOIT
A Monsieur André J. KOVACS

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Macromolécules où Monsieur le Professeur SADRON et Monsieur le Professeur BENOIT ont bien voulu m'accueillir Qu'ils soient assurés de ma respectueuse gratitude pour l'honneur qu'ils m'ont ainsi fait.

Qu'il me soit permis de remercier plus particulièrement Monsieur André J. KOVACS, Directeur de Recherches, qui m'a initié à la recherche scientifique. C'est grâce à ses conseils et à ses critiques toujours bienveillants que ce travail a pu être mené à bien.

J'ai eu le grand privilège d'effectuer un stage de plus de deux mois à l'Université de Bristol, dans les laboratoires du Professeur KELLER. Je voudrais lui exprimer ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a constamment manifesté pour ce travail. Je remercie également Monsieur G.A. BASSETT qui, au cours de ce stage, m'a initié avec combien de gentillesse aux techniques de la microscopie électronique.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Messieurs S. GOLDSZTAUB et R. WEISS, Professeurs à la Faculté des Sciences de Strasbourg, en acceptant de juger cette thèse.

Enfin, je voudrais associer dans une même pensée amicale, tous ceux qui ont contribué, pour une part souvent essentielle, à cette thèse. Qu'il me soit permis de citer en particulier Messieurs REMPP, FRANTA et Roger MAYER pour la préparation des copolymères, Monsieur Paul CALME pour les nombreuses analyses élémentaires, Mademoiselle Z. GRUBISIC pour les mesures de G.P.C. ainsi que tous mes camarades du Service de l'Etat Solide.

TABLE DES MATIERES.

INTRODUCTION 1.

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A. Matériaux 4.

1. Préparation 4.
2. Purification 5.
3. Paramètres moléculaires 5.

B. Techniques expérimentales 6.

1. Dilatométrie
2. Microscopie optique
3. Microscopie électronique

II. TRANSITIONS D'ETAT EN MASSE

A. Températures de transition 15.

B. Etudes cinétiques 21.

C. Etude morphologique 24.

III. CRISTAUX LAMELLAIRES

A. Préparation et Fractionnement 28.

1. Préparation et modèles de structure 28.
2. Fractionnement provoqué par la cristallisation 29.

B. Etude morphologique 39.

1. Avantages et inconvénients 39.
2. Préparation des cristaux 40.
3. Morphologie primaires 41.
4. Filiation des cristaux 44.

C. Etudes de microscopie électronique 48.

1. Mesure d'épaisseur 48.
2. Diffraction des électrons 49.

D. Macles simples et polysynthétiques du POE 54.

1. Les deux modes de macle 54.
2. Méthodes d'identification 55.
3. Classification 58.
4. Fréquence 60.
5. Origine 61.
6. Origine de la règle de formation 63.

CONCLUSION 66.

INTRODUTION

Alors que les homopolymères sont formés par la répétition d'un unique motif monomère, les copolymères séquencés présentent l'originalité de réunir dans une même chaine linéaire, deux ou plusieurs séquences constituées de monomères chimiquement différents.

Cette architecture de la molécule se traduit par un comportement tout à fait original lorsque la nature chimique des deux séquences est suffisamment différente : en effet, dans ce cas, les séquences de même nature chimique se regroupent dans des domaines dont au moins l'une des dimensions est comparable aux dimensions des séquences. L'organisation périodique de ces domaines entraine la formation de structures extrèmement diverses qui dépendent de l'architecture de la molécule, de la nature des séquences et de leur état physique.

Un tel comportement a évidemment des conséquences intéressantes d'un point de vue industriel puisque les propriétés physiques des copolymères séquencés ne sont pas une simple moyenne entre les propriétés de chacun des constituants. Elles dépendent évidemment de la nature des séquences mais aussi, pour un copolymère donné, de la structure adoptée. C'est ainsi par exemple que les copolymères séquencés polystyrène -polybutadiène peuvent se comporter soit comme un plastique dur, soit comme un caoutchouc.

D'un point de vue théorique également, la formation de domaines de dimensions moléculaires présente un grand intérêt : en effet, on peut considérer que dans ces systèmes les domaines de même nature représentent un échantillon de l'homopolymère divisé à l'échelle moléculaire. L'analyse du comportement physique de ces copolymères doit donc permettre d'estimer l'influence de l'état de division d'un échantillon sur ses propriétés

physiques macroscopiques. Ces systèmes doivent également permettre l'analyse des interractions qui existent entre les deux séquences de la molécule dans les diverses structures formées.

Les études portant sur les propriétés des copolymères séquencés ont connu un nouvel essor avec l'apparition en 1956, d'une technique de synthèse originale : la polymérisation anionique[1]. Elle permet en effet de former des copolymères séquencés[2] monodisperses et de structure bien définie à partir d'un grand nombre de monomères différents.

Au C.R.M. de nombreuses études ont été effectuées sur un type de copolymère séquencé tout à fait original qui réunit une ou deux séquences de polyoxyéthylène et une séquence de polystyrène. C'est en effet le seul exemple de copolymère séquencé préparé par voie anionique dont une des séquences - le polyoxyéthylène- peut facilement cristalliser alors que le polystyrène ne le peut pas par suite de sa stéréoirrégularité.

Les études les plus complètes portent sur la structure des gels mésomorphes que forment à température ambiante, ces copolymères en solution concentrée dans des solvants préférentiels de l'une ou l'autre des sequences. Skoulios et Finaz[3] ont ainsi mis en évidence deux types de structures : avec un solvant préférentiel de la séquence POE, la structure formée est constituée de cylindres de PS arrangés dans le POE solvaté. Lorsque le solvant utilisé dissout préférentiellement les séquences PS, la cristallisation du POE entraine la formation d'une structure à lamelles cristallines alternant avec des couches de séquences PS gonflées de solvant. Une étude ultérieure sur ces structures lamellaires a également révélé qu'elles peuvent exister même en solution diluée[4].

Nous avons pour notre part, étendu ces recherches à deux autres domaines du diagramme de phase. Tout d'abord, nous avons étudié par dilatométrie les transitions d'état de ces copolymères en masse. Il était en effet tentant d'examiner

comment la réunion de ces deux polymères allait modifier leurs transitions majeures (fusion et cristallisation du POE, transition vitreuse du PS) et de relier les transitions d'état aux modifications de structure du copolymère.

D'autre part, nous avons entrepris l'étude morphologique et structurale des cristaux formés par la précipitation de ces copolymères en solution diluée pour préciser la configuration de chacune des séquences et la nature des interactions qui existent entre elles dans les structures lamellaires.

Les travaux qui sont exposés dans cette thèse figurent déjà dans diverses publications. L'étude des transitions d'état a fait l'objet d'une thèse de 3è cycle[5] et a été en partie publiée[6]. Deux publications ont été consacrées aux cristaux obtenus en solution diluée[7-8] et une troisième traitant de la formation de macles du POE est sous presse[9].

Dans un souci de simplicité et de clarté, nous nous contenterons donc de ne rappeler que les résultats les plus marquants et les principales conclusions qui figurent dans ces articles, pour développer davantage les parties qui n'ont pas encore été publiées.

I. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A. MATERIAUX - Préparation, purification et caractérisation.

1. Préparation.

La plupart des copolymères utilisés au cours de cette étude ont été préparés selon la méthode de SZWARC[10] reprise et modifiée par REMPP, FINAZ et PARROD[11]. Un polystyrène ω-carbanionique est préparé en milieu tétrahydrofuranne (THF), sous atmosphère d'argon et à - 80°C, en utilisant comme initiateur du cumylpotassium. Après prélèvement d'une faible quantité de PS témoin, on ajoute au milieu réactionnel une quantité calculée d'oxyde d'éthylène. La polymérisation de ce dernier se fait dans une bouteille à compression, à 70°C pendant 100 heures. Les produits de la réaction sont ensuite désactivés par l'acide acétique.

Des échantillons ayant même masse de PS ont été préparés récemment en collaboration avec Roger MAYER, par polymérisation anionique sous vide dans un appareil ne comportant ni robinets ni rodages. Le THF dégazé et désactivé avec du promoteur, est distillé par paroi froide dans le ballon réactionnel. Sur ce ballon ont été préalablement soudées les ampoules contenant le promoteur, le styrène et une série de ballons de réaction secondaires. Les ions polystyrényle sont formés dans le ballon principal, puis la solution est divisée dans les ballons secondaires qui sont alors scellés. Ceux-ci sont munis d'ampoules d'oxyde d'éthylène et d'acide acétique. La polymérisation de l'oxyde d'éthylène se fait pendant plusieurs jours entre 15° et, en fin de réaction, 30°C. Le copolymère ainsi obtenu est désactivé par l'acide acétique.

2. Purification.

Ces copolymères contiennent en proportions variables des homopolymères POE et PS qu'il convient d'éliminer. En général, nous avons extrait le PS par dissolution dans le benzène et précipitation du copolymère dans l'éther. Dans un cas, nous avons appliqué les résultats de nos études pour séparer le PS par cristallisation du copolymère en solution diluée puis centrifugation des cristaux formés. Ces deux méthodes conduisent à des résultats équivalents à condition que la fraction de masse du PS soit inférieure à une valeur critique qui sera définie plus loin. Le POE, quant à lui, a été éliminé par lavages répétés à l'eau ou l'alcool.

Il convient de remarquer que dans ces opérations de purification, une partie parfois importante des molécules de copolymère est susceptible d'être entrainée avec l'homopolymère, risquant ainsi de modifier les caractéristiques moléculaires du copolymère original.

Nous verrons d'autre part, que ces procédés de purification utilisés habituellement ne permettent pas d'obtenir des échantillons absolument débarassés des homopolymères. Il convient donc d'en trouver d'autres, plus sélectifs, dont nous donnerons des exemples.

3. Paramètres moléculaires.

La caractérisation complète des copolymères suppose la connaissance des masses moléculaires moyennes de chacune des séquences PS et POE, de la distribution des masses, ainsi que de la distribution du rapport des masses de chacun des composants du copolymère. Parmi ces paramètres, seules les masses moyennes de chacune des séquences et la distribution du polystyrène témoin

peut être déterminée par des techniques classiques. La caractérisation complète fait appel à des procédés de fractionnement spécifiques des copolymères séquencés qui ne sont pas encore connus. Cependant, nous décrirons dans ce travail une méthode de fractionnement dont la mise en oeuvre est fastidieuse mais qui permet, tout au moins en principe, une caractérisation plus fine de ces copolymères.

a) Composition.

Nous montrerons que le comportement physique de ces copolymères dépend pour une grande part de la proportion relative de chacun des constituants. Nous les avons donc caractérisés par la fraction de masse, w , du polystyrène qu'ils contiennent.

Cette fraction de masse peut-être déterminée par spectrographie ultraviolette ou par analyse élémentaire. La première méthode est basée sur le dosage des doubles liaisons conjuguées des motifs styrène par leur bande d'absorption à 262 mμ, zone dans laquelle le POE n'absorbe pas. La microanalyse élémentaire est basée sur le dosage carbone-hydrogène du produit. En effet, les pourcentages de carbone du POE et du PS étant assez différents (54 et 95 %) permettent un dosage précis de chacun de ces deux constituants.

b) Masses moléculaires.

La masse moléculaire de la séquence PS du copolymère est mesurée - en général par diffusion de la lumière - sur le prélèvement de PS homopolymère effectué avant l'introduction de l'oxyde d'éthylène dans le milieu réactionnel. Nous avons pu vérifier au cours de cette étude que les paramètres moléculaires de ce prélèvement et des séquences PS du copolymère sont identiques, malgré les pertes éventuelles de copolymère lors de la purification.

Les masses moyennes en nombre des séquences POE se déduisent immédiatement de la masse du PS et de la composition w .

On peut écrire en effet :

$$M_n\ (POE) = \frac{1 - w}{w}\ M_n\ (PS) \qquad (1)$$

Cette relation suppose que toutes les molécules soient du copolymère, c'est-à-dire que l'échantillon est débarassé des homopolymères POE ou PS. Nous verrons au cours de cette étude que cette condition n'est remplie qu'assez approximativement.

c) Distribution des masses moléculaires.

Dans certains cas, nous avons pu estimer la polydispersité de nos échantillons par l'analyse de leurs courbes de chromatographie sur gel perméable.

Les valeurs obtenues pour les homopolymères PS sont faibles, et toujours voisines de 1,3, bien que la technique de mesure fournisse des courbes de distribution légèrement élargies par rapport aux courbes de distribution vraies.

D'autre part, les polydispersités mesurées pour les copolymères sont également du même ordre de grandeur, et indiquent donc que la distribution des masses est relativement étroite. Cependant cette mesure n'a qu'une valeur indicative : en effet, la méthode de mesure réfractométrique employée pour le système de détection est, à concentration égale, environ cinq fois plus sensible pour le PS que pour le POE. De ce fait, les courbes globales obtenues avec les copolymères qui, en fait, exagèrent l'importance des séquences PS, ne sont pas très différentes de celles de cet homopolymère.

On peut noter, en outre, que la différence des temps de rétention entre les deux courbes fournit une indication qualitative sur la masse moléculaire des séquences POE rattachées aux séquences PS.

TABLEAU I

Composition et masses moléculaires des échantillons

Copolymère	w	M_w^o(PS)	M_n^o(PS)	M_n^o(POE)
A	0,28	9 000	8 200	21 000
B	0,40	8 000	7 300	10 900
C	0,50	6 500	5 900	5 900
D	0,52	16 000	14 500	14 300
E	0,66	24 700	22 500	11 600
F	0,68	25 200	22 900	10 800
G	0,79	50 000	45 500	12 100
H	0,88	67 500	61 400	8 400

w : fraction de masse des séquences PS,

M_w^o(PS) : masse moléculaire mesurée par diffusion de la lumière sur le prélèvement,

M_n^o(PS) et M_n^o(POE) : masses moléculaires en nombre déduites de M_n^o(PS) et w (voir texte.)

B. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

1. Dilatométrie.

Les transitions d'état ont été observées en utilisant une technique dilatométrique mise au point par KOVACS, dont les détails sont décrits par ailleurs.[12] Elle permet de mesurer les variations relatives de volume des échantillons à 5 x 10^{-5} cm^3 g^{-1} près. Une technique picnométrique qui en est dérivée permet la mesure des volumes spécifiques à 1 x 10^{-4} $cm^3 g^{-1}$ près. Les températures des thermostats sont controlées et connues à 2/100^e de °C près.

2. Microscopie optique.

Les textures cristallines ainsi que les monocristaux de ces copolymères ont été étudiés à l'aide d'un microscope LEITZ DIALUX POL en utilisant soit la lumière polarisée soit la technique du contraste de phase. Les photos sont prises avec une caméra de 35 mm LEITZ ORTHOMAT équipée d'un photomètre automatique. Le microscope peut être muni d'une platine chauffante permettant des observations au cours de cycles thermiques.

3. Microscopie électronique.

Les observations de microscopie électronique ont été faites avec trois appareils différents : un microscope PHILIPS type EM 200 à Bristol et, au CRM, avec le microscope ELMISKOP I de Siemens, puis avec un appareil HITACHI type HU 11 CS. Ces trois appareils, et en particulier les deux derniers, sont assez semblables dans leur conception générale. Nous nous limiterons donc à rappeler les principales caractéristiques et possibilités du microscope HITACHI utilisé dans la dernière partie de ce

travail. Nous décrirons ensuite les procédés de préparation des cristaux de polymère pour leur observation en microscopie électronique, ainsi que les précautions spécifiques que celle-ci exige.

a) Le microscope électronique.

Le microscope HITACHI HU 11 CS dispose de quatre tensions d'utilisation : 25 kV (avec une anode spéciale), 50, 75 et 100 kV. Sa colonne comporte cinq lentilles magnétiques : deux condenseurs pour le système d'illumination de l'objet, et trois lentilles pour le système de formation de l'image.

Le système des deux condenseurs permet de réduire la plage éclairée de l'échantillon, évitant ainsi l'échauffement de la préparation et l'éclairement des objets qui ne seraient pas encore visibles sur l'écran final. Un jeu de diaphragmes (Ø compris entre 150 et 500 μ) disposés dans le second condenseur, permet en outre de réduire la densité de courant sur l'objet.

L'objectif, que nous avons laissé monté en permanence dans le microscope permet d'adapter les systèmes de chauffage et de refroidissement du spécimen. Un jeu de diaphragmes en molybdène de diamètres compris entre 20 et 70 μ permet d'améliorer le contraste de l'image en arrêtant les électrons diffusés par la préparation.

La lentille intermédiaire, qui est utilisée pour faire varier les grandissements comporte une série de diaphragmes limitateurs de champ (Ø compris entre 50 et 500 μ), utilisés en microdiffraction.

Enfin, le projecteur est composé dans cet appareil d'un barillet de trois masses polaires différentes, excitées au maximum pour éviter les distorsions de l'image, et dont chacune couvre une partie du domaine des grandissements.

L'image finale formée sur l'écran fluorescent peut être observée avec un binoculaire (G = 7 x), ou photographiée sur 18 plaques photo permettant deux vues par plaque.

b) Techniques d'étude.

α) Etudes morphologiques en lumière transmise.

Le faible pouvoir de pénétration des électrons dans le domaine des 50-100 kV impose des techniques particulières de préparation pour l'observation morphologique des échantillons.

C'est ainsi que les objets, qui doivent être minces ($\ell \leq 500$ Å), sont en général déposés sur un film-support transparent aux électrons lui-même placé sur une grille de cuivre de 3 mm de diamètre, et dont les fenêtres d'observation ont généralement de 50 à 200 μ de côté.

Nous avons utilisé pour toutes nos études des films de carbone qui présentent sur les films en polymère (formvar, collodion) l'avantage d'une meilleure tenue sous le faisceau des électrons et d'une parfaite stabilité aux solvants organiques utilisés pour former les cristaux.

Les études morphologiques sur des cristaux monolamellaires présentent peu de difficultés : leur épaisseur (100 à 200 Å) est idéale pour l'examen en microscopie électronique. Nous les avons donc simplement laissé sédimenter sur un film de carbone monté sur une grille, en y déposant une goutte de suspension.

Pour des structures plus compliquées, et en particulier les cristaux multi-lamellaires, nous avons ombré et répliqué les préparations : une goutte de suspension est étalée sur une lame porte-objets, qui est ensuite ombrée sous incidence δ faible ($\text{tg } \delta = 1/4$) avec un métal lourd, en général du platine. L'ombrage est obtenu par vaporisation d'une faible quantité de ce métal placée sur un filament de tungstène que l'on chauffe sous vide ($P \sim 10^{-5}$ mm Hg). Cette couche de platine (d'épaisseur optimum 7 à 10 Å) souligne le relief de la préparation et permet en particulier la mesure de l'épaisseur des cristaux, par l'intermé-

diaire de la longueur de l'ombre, connaissant tg δ .

On dépose ensuite, sous incidence normale, un film support de carbone de 100 à 200 Å d'épaisseur. L'ensemble monocristaux-platine-film de carbone est alors découpé en carrés de 3 mm de côté et détaché de la lame par flottaison sur de l'eau distillée. Les fragments de film sont récupérés sur des grilles porte-objets et séchés. Les dernières traces des cristaux, déjà partiellement dissous pendant la flottaison, sont ensuite éliminés par lavage des grilles au benzène chaud.

β) Diffraction des électrons.

Dans le microscope électronique, le diagramme de diffraction se forme dans le plan focal image de l'objectif. Pour passer de l'image en champ clair à ce diagramme il suffit donc d'augmenter la distance focale de la lentille intermédiaire (en réduisant son excitation), de telle sorte que l'image du plan focal de l'objectif soit formée sur l'écran. En outre, l'introduction d'un diaphragme limitateur de champ au niveau de la lentille intermédiaire permet de sélectionner l'aire diffractante qui contribue à former le diagramme de diffraction. Lorsque l'aire ainsi sélectionnée ne comprend plus qu'un seul cristal simple, on obtient des diagrammes de taches.

Cette possibilité de microdiffraction sur un cristal unique permet de placer sans ambiguité les axes du trièdre de référence et d'indicer les taches du diagramme, reliant ainsi le réseau réel du cristal à sa forme géométrique observée en champ clair. La correspondance qu'on peut ainsi établir est en particulier précieuse lorsque ces formes diffèrent selon les conditions de cristallisation.

γ) Microscopie en champ sombre.

En arrêtant par un diaphragme les rayons formant l'image

en champ clair, on peut n'utiliser que les rayons diffractés pour former l'image du cristal : on obtient alors une image de Bragg du cristal, qui apparaît brillante sur fond noir, d'où le nom de microscopie en champ sombre. Cette technique permet donc de visualiser directement les parties diffractantes du cristal qui contribuent à la formation de la tache sélectionnée.

Pour former cette image, il suffit de sélectionner avec le diaphragme objectif une des taches du cliché de diffraction puis de l'agrandir. Une telle sélection peut être faite soit en inclinant le faisceau incident de telle sorte que le faisceau diffracté passe par le diaphragme objectif, soit en déplaçant ce diaphragme objectif. La première méthode permet de forts agrandissements de l'image, puisque le faisceau passe par l'axe optique des lentilles. Cependant, avec les cristaux de polymère, le temps d'exposition des cristaux aux électrons doit être limité, et nous n'avons donc pas pu utiliser cette technique : d'une part l'inclinaison du faisceau est une manipulation relativement longue et d'autre part, les images en champ sombre sont d'une intensité très faible, qui exigeraient à fort grossissement des temps d'exposition des plaques prohibitifs.

Inversement, le décentrage mécanique du diaphragme objectif est rapidement réglé sur l'image du diagramme de diffraction. Par contre, le faisceau diffracté qui donne l'image de Bragg du cristal forme un angle important avec l'axe optique des lentilles et subit de ce fait diverses aberrations de sphéricité, qui sont cependant négligeables à faible grossissement.

Nous avons donc autant que possible travaillé à des grossissements faibles, souvent inférieurs à 1000, en utilisant des cristaux de grande taille, et sélectionné les faisceaux diffractants par décentrage du diaphragme objectif.

δ) Précautions particulières aux polymères

Les préparations examinées en microscopie électronique sont modifiées par l'action du faisceau des électrons : les deux phénomènes les plus couramment rencontrés sont l'échauffement de la préparation ou l'ionisation.

Cependant, les polymères subissent en outre des modifications chimiques plus importantes : scission de chaines, liaisons chimiques qui s'établissent entre chaines voisines et qui provoquent la destruction rapide de l'ordre cristallin. Dans tous les cas où des expériences de diffraction ou de microscopie en champ sombre sont entreprises, il convient donc de réduire cette dégradation de l'ordre cristallin(*) en limitant les temps d'exposition des cristaux aux électrons et en diminuant l'intensité du faisceau incident.

C'est ainsi que pour étudier les cristaux de polyéthylène, Agar, Frank et Keller[13] observent l'ensemble de la grille avec une intensité très faible et à des grossissements inférieurs à 1000. Ils focalisent ensuite le faisceau et font les règlages nécessaires, au grandissement désiré, en utilisant des cristaux voisins de ceux qui ont été choisis, avant de les amener dans le faisceau des électrons pour prendre rapidement les photos désirées.

Cette méthode de travail n'est cependant pas applicable dans notre cas. En effet, les cristaux du POE sont environ quatre

* La scission ou la réticulation des chaînes provoquées par l'irradiation amène des perturbations de la position des atomes ou groupes d'atomes à des distances relativement importantes par rapport à la liaison chimique et détruit l'ordre cristallin au voisinage d'un tel accident ; il en résulte un élargissement puis la disparition progressive des taches de diffraction. Cependant, on ne constate aucun changement appréciable en ce qui concerne la forme même du cristal, et celà à l'échelle des grandissements du microscope électronique.

fois plus sensibles aux électrons que ceux du polyéthylène, à la tension de 75 kV habituellement utilisée[14] : les taches de diffraction les plus faibles disparaissent en quelques secondes, indiquant que le réseau cristallin est fortement endommagé par le rayonnement électronique. Nous avons donc examiné systématiquement le champ de la grille avec le microscope réglé au grossissement utilisé pour la prise de vues, évitant ainsi d'explorer au préalable la grille à faible grossissement.

En outre, nous avons été amenés à préparer - par une méthode décrite plus loin - des cristaux relativement grands ($\sim 20\mu$) et homogènes en taille, afin de pouvoir faire ces observations à des grossissements - et donc à des intensités du faisceau électronique faibles.

D'autre part, nous avons réduit la plage éclairée de la préparation au champ du binoculaire, pour ne pas brûler les cristaux avant qu'ils ne soient observables.

Enfin, en utilisant quelques cristaux d'essai, nous avons ajusté les diverses mises au point du microscope de telle sorte que le passage de l'image en champ clair au cliché de diffraction et à la microscopie en champ sombre corresponde à des positions préréglées des différentes commandes. (excitation de la lentille intermédiaire, position du diaphragme limitateur de champ et réglage du diaphragme objectif).

La combinaison de ces différentes techniques nous a permis de limiter les temps de manipulation entre les différentes photos à quelques secondes, et de photographier les images de diffraction et de champ sombre des cristaux de POE avant que le réseau cristallin ne soit totalement détruit. Ces techniques approchent cependant les limites des possibilités des microscopes électroniques conventionnels, et pour des études encore plus délicates, il conviendra de faire appel aux intensificateurs d'images.

II. TRANSITIONS D'ETAT EN MASSE

Nous nous somme d'abord intéressés aux transitions d'état que présentent ces copolymères dont une des séquences est susceptible de cristalliser (POE) alors que l'autre (PS) devient vitreuse au-dessous d'une température caractéristique T_g. On pouvait donc s'attendre à retrouver sur les copolymères ces deux transitions d'état, et par suite de l'incompatibilité chimique des deux séquences, elles devraient se manifester d'une manière relativement indépendante, comme s'il s'agissait des mélanges de ces homopolymères.

Ces investigations ont été faites par dilatométrie et sont décrites dans une thèse de 3è cycle dont nous ne résumerons ici que les conclusions. Par ailleurs, nous décrirons quelques observations sous microscope polarisant afin de caractériser la texture cristalline de ces échantillons et ses variations avec les conditions de préparation.

A. Températures de transition.

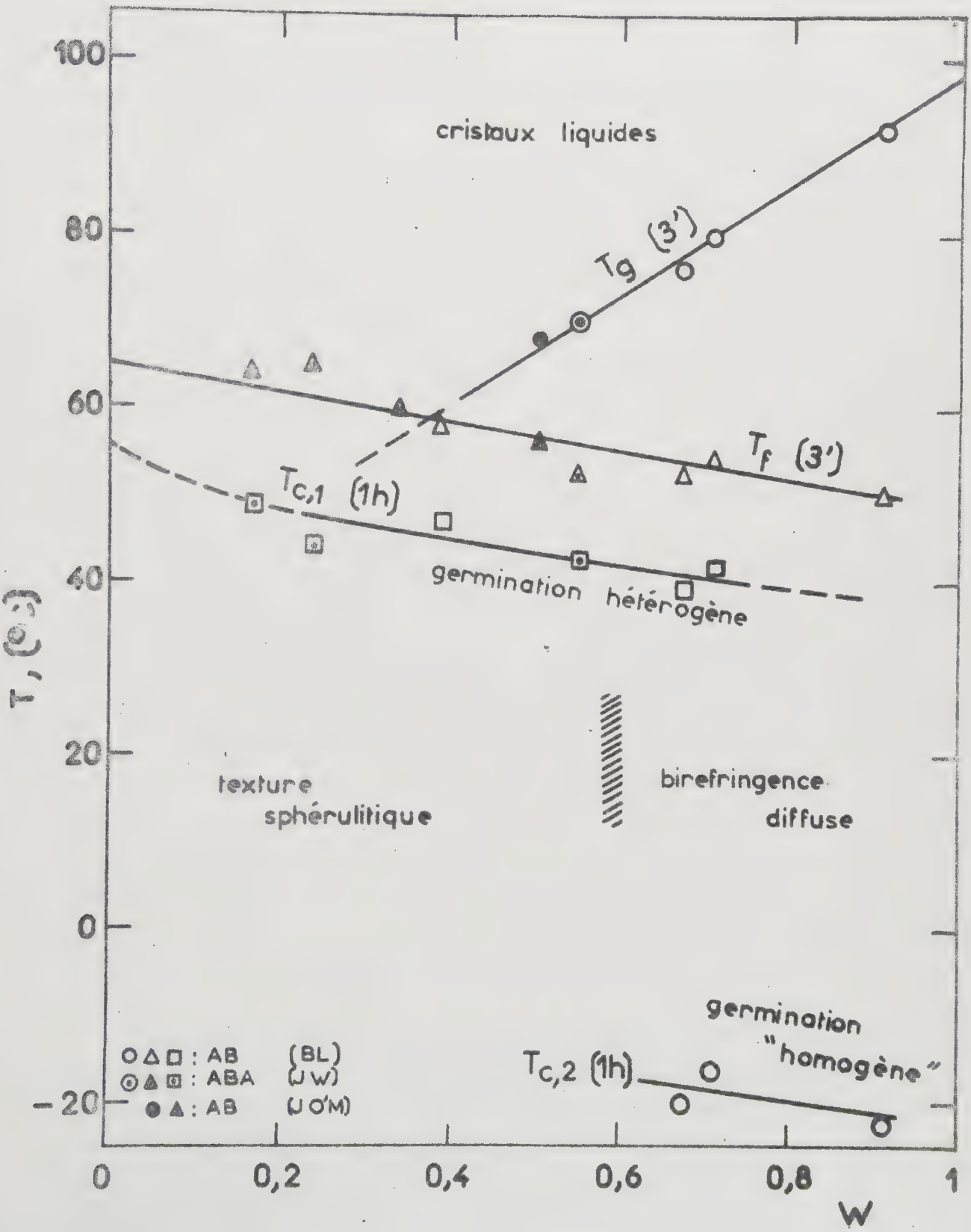
Tous les échantillons de copolymère présentent deux zones critiques de température correspondant respectivement à la transition vitreuse du PS et à la cristallisation ou la fusion du POE.

La figure 1 représente le diagramme de phases obtenu avec ces systèmes. Nous y avons aussi inclus quelques résultats récents obtenus par J. WITTMANN [6] sur des copolymères triséquencés dans lesquels la séquence PS est connectée à deux séquences de POE [*]. Enfin, un échantillon de copolymère

(*) En réalité ces échantillons contenaient également une fraction importante de copolymères biséquencés, formés par désactivation accidentelle de l'une des extrémités vivantes du dicarbanion polystyrényle.

Figure 1.

Diagramme de phase et températures de transition des copolymères séquencés POE-PS, en fonction de leur composition w.


100
80
60
40
20
0
-20
T, (°C)
cristaux liquides
Tg (3')
Tf (3')
Tc,1 (1h)
germination hétérogène
texture sphérulitique
birefringence diffuse
germination "homogène"
Tc,2 (1h)
○△□ : AB (BL)
◎▲▣ : ABA (J W)
●▲ : AB (J O'M)
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
W

biséquencé (w = 0,5), synthétisé par J. O' MALLEY[15] et mis à notre disposition par le Pr. Marchessault a également été étudié plus récemment.

L'ordonnée de la fig. I correspond à des températures de transition définies de la manière conventionnelle suivante :

- T_g, température de transition vitreuse, est déterminée par la diminution brusque du coefficient de dilatation cubique et par le caractère de non-équilibre de la phase vitreuse ; celle-ci se contracte d'une manière isotherme analogue à celle d'un polystyrène homopolymère, compte tenu évidemment de la fraction de masse w.

- En surfondant ces échantillons au-dessous de leur température de fusion T_f, on peut observer la cristallisation isotherme des séquences POE. Nous avons désigné par $T_{c,1}$(1 heure) la température à laquelle la demi-cristallisation dure une heure.

- Pour certains échantillons ($w > 0,6$), seule une fraction du POE cristallise au voisinage de $T_{c,1}$(1 h.), mais on peut observer la cristallisation de la fraction résiduelle dans un domaine de température voisin de -20°C. $T_{c,2}$(1 h.) représente donc la température à laquelle la cristallisation de moitié de cette fraction résiduelle dure une heure.

- Enfin, la température T_f est la température à laquelle la phase cristalline disparaît au bout de trois minutes. Toutefois cette température n'augmente que peu si l'on adopte une échelle de temps dix fois plus grande (cette nouvelle échelle de temps correspondrait à une plus grande stabilité de l'édifice cristallin).

Ces diverses transitions sont également apparentes sur la figure 2 qui représente la courbe volume-température du copolymère F (w = 0,71). On constate en effet que :

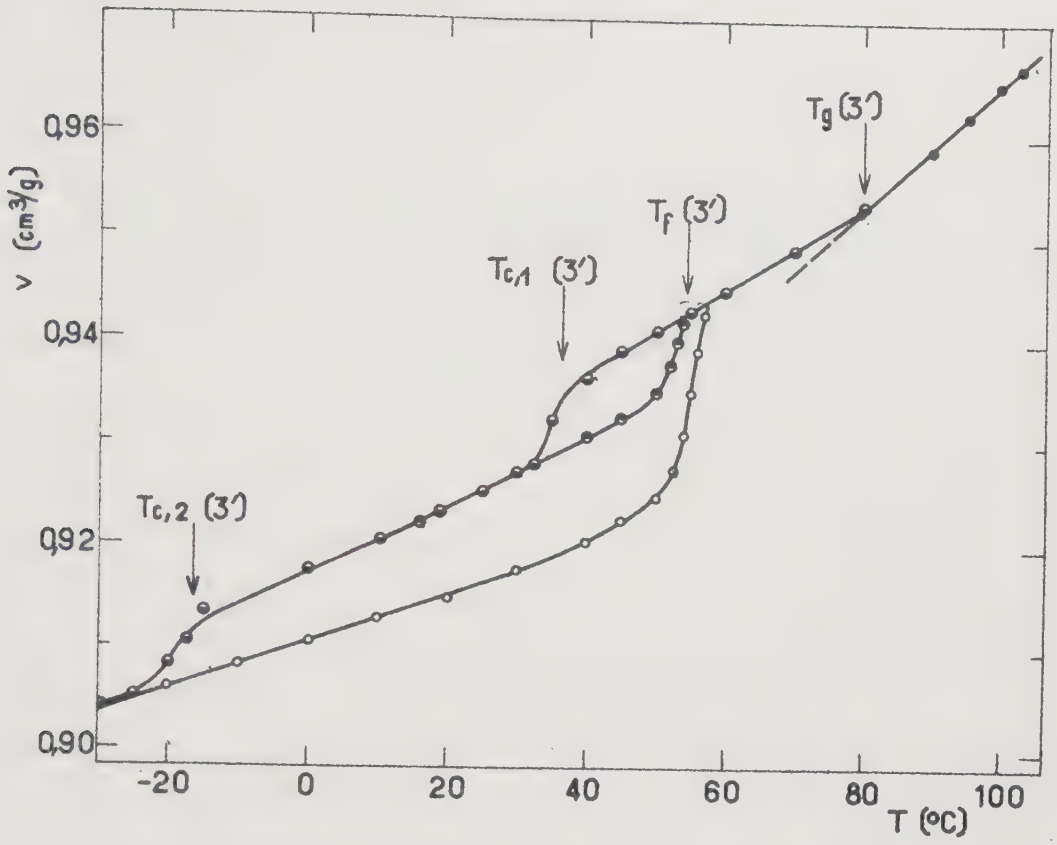
- A température élevée ($T > 80°C$), le volume varie linéairement avec T et est indépendant du temps.

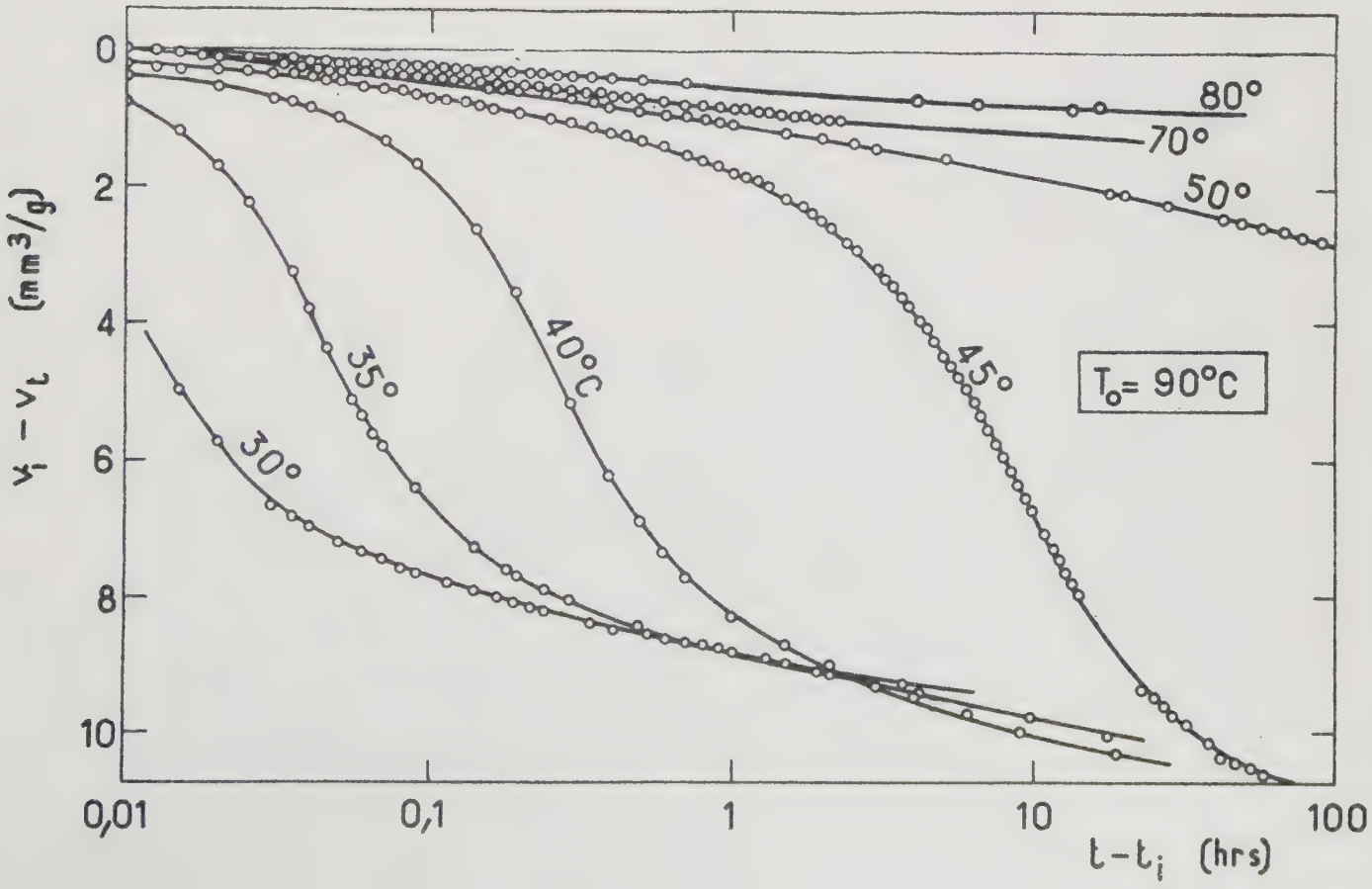
Figure 2.

Courbe Volume -Température du copolymère F.
Points noirs : volumes d'équilibre. Points ⊗ : volumes pour t = 3 min. à T après trempe directe de T_o = 90°C. Points ⊗ : trempe indirecte (T_o = 90°C ; T_1 = -10°C, t_1 = 10 min ; t = 3 min). Points blancs : réchauffe continue (0,25°C/min) après trempe de T_o = 90°C et cristallisation à 35°C, suivie d'une seconde trempe à T_1 = -37°C (t_1 = 10 min.)

Figure 3.

Cinétiques de contraction isotherme du copolymère F pour T ⩾ 30°C, après trempe de T_o = 90°C. Les valeurs de v_i aux basses températures ont été extrapolées. t_i = 36 sec.


0,96
0,94
0,92
0,90
v (cm³/g)
Tg (3')
Tf (3')
Tc,1 (3')
Tc,2 (3')
-20
0
20
40
60
80
100
T (°C)


0
2
4
6
8
10
vi − vt (mm³/g)
80°
70°
50°
45°
40°C
35°
30°
To= 90°C
0,01
0,1
1
10
100
t − ti (hrs)

- En trempant successivement cet échantillon à partir d'une même température (T_o = 90°C) à diverses températures T plus basses et en mesurant la variation du volume en fonction du temps, on obtient la courbe représentée par des points ◒ qui se refère aux mesures faites après trois minutes. Cette courbe présente d'une part la cassure caractéristique de la transition vitreuse au voisinage de 80°C ainsi que deux variations rapides du volume au voisinage de 35 et -20°C, qui correspondent aux deux étapes de la cristallisation.

- En cristallisant cet échantillon à 15°C pendant trois minutes et en le réchauffant successivement à des températures supérieures, on observe alors la fusion de cette première fraction cristalline (points ◓) à 53°C. De même, en cristallisant l'échantillon à -30°C et en le réchauffant cette fois d'une manière monotone, on observe que toute la fraction cristalline fond entre 53 et 55°C (points blancs).

Nous avons interprété ce dédoublement de la cristallisation à partir de la structure particulière de ces échantillons de copolymère dans lesquels les deux séquences de la chaine sont ségrégées dans des domaines distincts et nettement séparés de dimensions moléculaires, comme le révèle leur étude aux rayons X aux petits angles[3,16] . Dans l'échantillon considéré ici (w = 0,70), la phase continue est constituée par le PS tandis que le POE est concentré dans des microdomaines dispersés d'une manière régulière et donc séparés par le milieu continu du PS. L'interprétation des phénomènes observés doit être lié à la présence ou à l'absence des germes hétérogènes qui initient la cristallisation de ces domaines séparés. Les domaines qui contiennent des germes cristallisent facilement lorsque le degré de surfusion est petit, tandis que ceux qui n'en contiennent pas ne cristallisent que si la surfusion est beaucoup plus grande (de l'ordre de 70°C).

Cette interprétation est conforme à celle de PRICE[17] faite précisement sur des gouttelettes de POE dispersées dans un milieu inerte (huile de silicone). Cet auteur rapporte aussi deux domaines de températures critiques voisins de ceux que nous avons observés, où se produit la cristallisation de l'une ou l'autre fraction des gouttes selon qu'elles contiennent ou non des germes hétérogènes.

La proportion relative des domaines qui cristallisent à température élevée ou aux basses températures semble indépendante de la composition du copolymère, à condition toutefois que $w > 0,6$. En effet, pour des échantillons contenant une fraction plus grande de POE, la phase continue est constituée par le POE et il suffit alors d'un seul germe pour initier la cristallisation de tout l'échantillon. Lorsque $0,4 < w < 0,6$, d'autre part, il semble que la cristallisation provoque la coalescence des domaines de POE, ce qui permet encore une cristallisation complète de la fraction POE. Dans ces deux cas, on observe en effet que la cristallisation provoque une texture sphérulitique qui intéresse tout l'échantillon. A l'opposé, pour $w > 0,6$, la cristallisation ne provoque aucune texture particulière qui soit apparente au microscope. Seule l'intensité de la biréfringence change lors de la cristallisation.

Grâce à la figure 2, on peut comprendre la signification des températures de transition portées sur le diagramme de phase (Fig.1). On peut donc discuter les variations de ces températures en fonction de la composition.

Bien que le POE et le PS soient incompatibles, ce diagramme de phase révèle un abaissement systématique des températures de transition de chaque phase au fur et à mesure que sa concentration dans la structure de l'échantillon diminue, ce qui révèle une certaine interaction de la phase dispersée et de la phase qui constitue la matrice continue. Il est à noter que pour $w < 0,4$, nous n'avons pas pu mettre en évidence la transi-

tion vitreuse du PS qui intervient à une température inférieure à la cristallisation du POE. Cet effet tient d'une part à la faible concentration de la phase vitreuse et d'autre part à des phénomènes liés à la structure cristalline du POE dont les répercussions sur le volume sont du même ordre de grandeur que celle que pourrait provoquer la transition vitreuse du PS.

En extrapolant la variation de T_g jusqu'à $w = 0$, on trouve une température de l'ordre de 40°C qui est nettement supérieure à la transition vitreuse du POE pur, qui se situe au voisinage de - 65°C (18,19). Il semble donc que l'abaissement de T_g avec w soit du, non pas à un effet de plastification provoqué par la présence du POE, mais à des effets morphologiques spécifiques qui caractérisent ces copolymères. On doit s'attendre d'ailleurs à ce que, pour un mélange mécanique du PS et du POE, la température T_g du PS ne soit pratiquement pas affectée par la présence du plastifiant POE.

On sait que lorsque $w<0,6$, la texture sphérulitique implique une organisation lamellaire où les chaines de POE et de PS sont séparées dans des couches adjacentes ((3) et cf. Fig.12). Il en résulte que pour les faibles valeurs de w l'épaisseur des couches de PS ne représente que de 4 à 8 diamètres moléculaires, alors que leur longueur est de l'ordre de plusieurs centaines d'Å. Il est évident que cette disposition des molécules en couche mince empèche les enchevêtrements compliqués tels qu'ils se présenteraient dans un échantillon en masse isotrope. Il en résulte probablement une plus grande mobilité de ces chaines. L'abaissement de T_g reflète probablement cet accroissement de mobilité, car la transition vitreuse est liée à un état du liquide dans lequel le retard du au réarrangement des configurations est du même ordre de grandeur que l'échelle de temps des expériences.(20) Il est à noter que la température T_g extrapolée pour $w = 0$ correspond sensiblement à celle que l'on pourrait attendre pour un échantillon macroscopique refroidi avec une vitesse infiniment

lente[21], et prédite par les théories d'équilibre de Gibbs et Dimarzio concernant la transition vitreuse.[22]

De la même manière, l'abaissement de T_f lorsque w augmente, bien qu'étant beaucoup moins important que celui de T_g doit aussi être lié à des effets morphologiques. On peut admettre en effet qu'au fur et à mesure que w augmente, les domaines de POE sont de plus en plus petits, ce qui provoque un abaissement de la température de fusion, lié à l'accroissement des surfaces latérales des cristaux lamellaires par rapport à leur épaisseur.

Il est à noter aussi qu'il n'y a pas de différence appréciable de comportement entre nos échantillons et ceux de Jean Wittmann comportant trois séquences, tout au moins en ce qui concerne les températures de transition. De même les transitions observées sur l'échantillon de O'Malley sont en bon accord avec nos résultats bien que cet auteur rapporte pour T_g une température nettement supérieure (89°C) à celle que nous avons mesuré par dilatométrie. Cette différence est probablement due à la méthode calorimétrique utilisée par O'Malley, qui fait intervenir le chauffage rapide de l'échantillon (20° par minute) après cristallisation. Nous avons observé en effet, même par dilatométrie des différences assez importantes lorsqu'on opère par refroidissement ou par chauffage. Ces différences doivent encore être attribuées à la structure différente des échantillons dans ces deux cas. En effet, lors du refroidissement, le PS est localisé dans des domaines cylindriques ou sphériques[3], alors que dans le même échantillon cristallisé, ce PS est réparti en couches entre les lamelles cristallines de POE.

On peut donc conclure que les transitions majeures de ces systèmes dépendent essentiellement de leur composition relative en séquences POE et PS, tandis que les variations de ces températures de transition reflètent la variation de leur structure à l'échelle moléculaire et de leur morphologie. L'intérêt principal de ces systèmes est de pouvoir étudier leurs propriétés

physicochimiques en fonction d'une morphologie riche en variantes.

B. Etudes cinétiques.

La mesure de la variation isotherme du volume en fonction du temps offre une seconde méthode d'analyse du comportement de ces échantillons et confirme les divers phénomènes déjà mentionnés tout en précisant leur nature.

a) $w > 0,6$.

On peut en effet mesurer en prenant comme exemple le copolymère F ($w = 0,71$) la variation isotherme du volume dans des régions critiques de transition. La figure 3 montre cette variation entre 30 et 80°C.

On constate que dans le domaine de température élevé ($T > T_f$), l'échantillon se contracte lentement, de la même manière qu'un PS correspondant à la fraction w . A 80°C on atteint après une dizaine d'heures le volume d'équilibre qui se situe sur la droite extrapolée des volumes mesurés à des températures T supérieures à T_g. A 70°C cependant, cet équilibre ne peut être obtenu qu'au bout d'un temps beaucoup plus long.

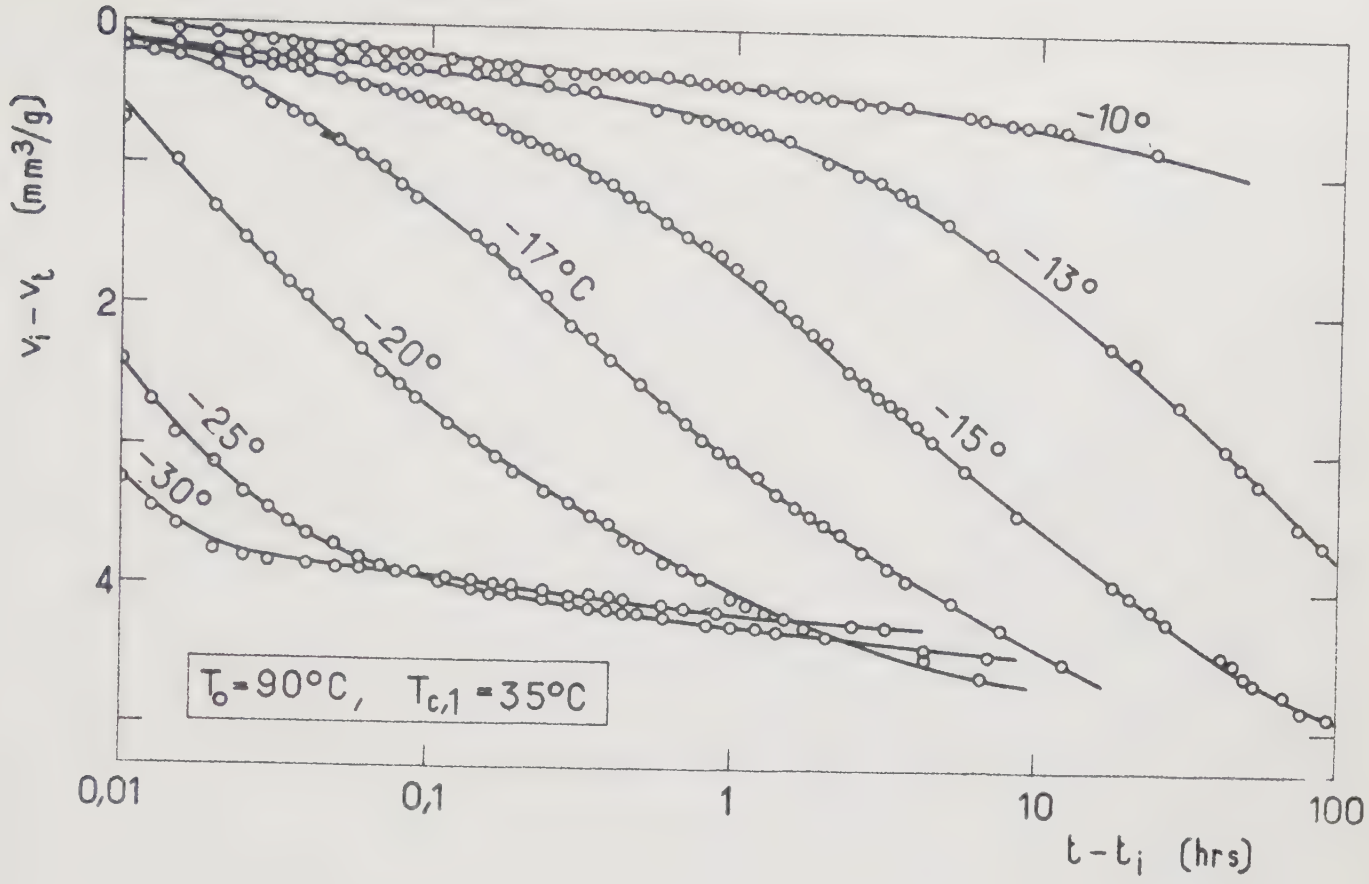
Outre cette contraction due au PS vitreux, on observe déjà à 50°C une légère contribution de la cristallisation isotherme du POE qui se manifeste par un accroissement de la pente d v/d logt. Cette cristallisation devient de plus en plus rapide lorsque T diminue, de sorte qu'à 30°C elle est pratiquement complète au bout de quelques minutes. Cependant la fraction cristallisée dans ce domaine de température décroit avec T_c, ce qui montre que la cristallisation rapide touche un plus petit nombre de domaines que la cristallisation lente, et implique une certaine coalescence de ces domaines provoqué par le changement de structure. Ce phénomène peut être lié aux progrès relativement rapide de la cristallisation qui fait intervenir une puis-

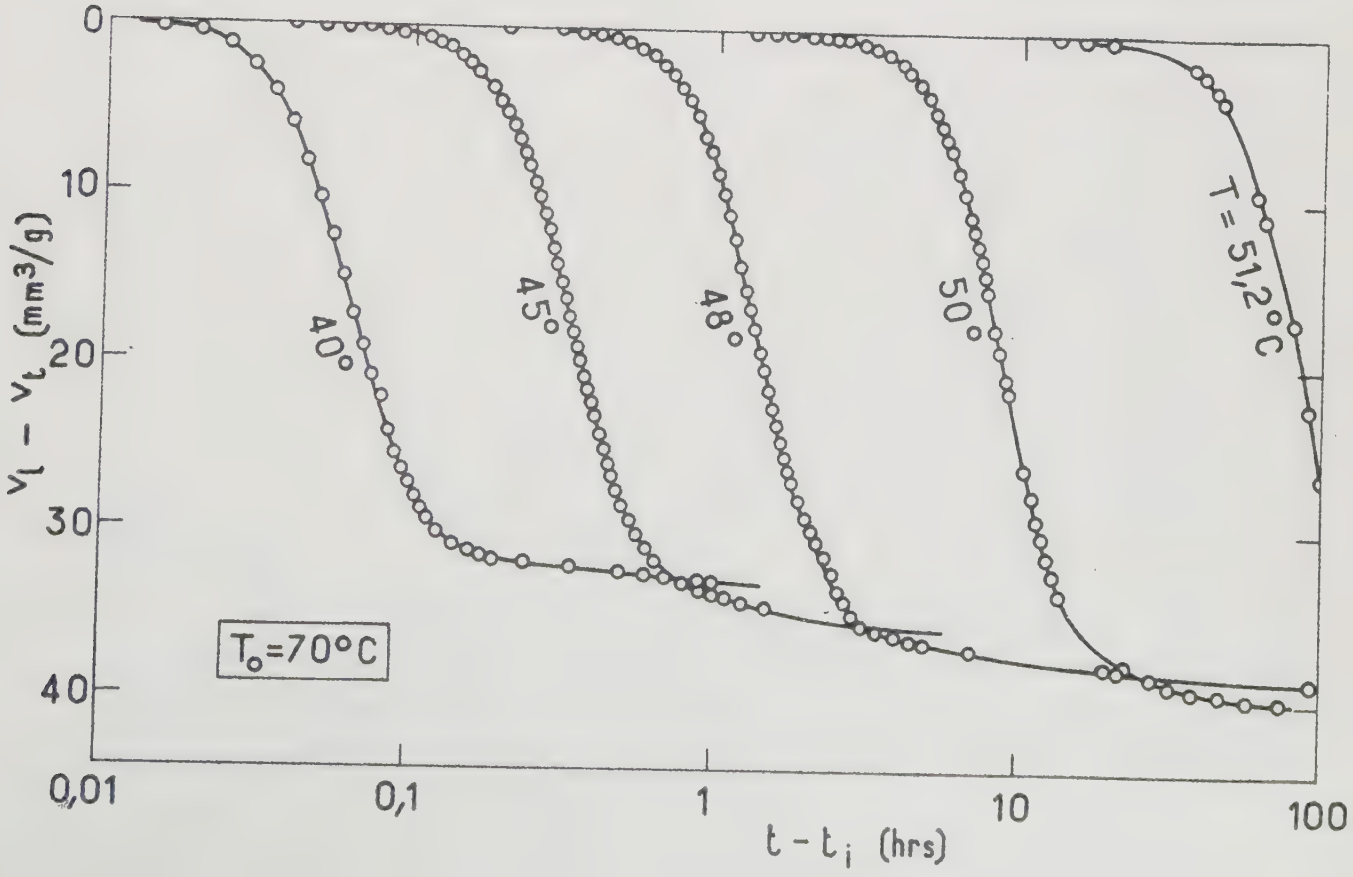
Figure 4.

Cinétiques de contraction isotherme du copolymère F entre -10°C et -30°C, après trempe de T_o = 90°C et cristallisation à T_1 = 35°C pendant $t_1 \geqslant$ 3 heures (cf. Fig.3) t_i = 36 sec.

Figure 5.

Cinétiques de cristallisation isotherme à T (indiquées) du copolymère B après trempe de T_o = 70°C ; t_i = 36 sec.


0
2
4
$v_i - v_l$ (mm³/g)
-10°
-13°
-15°
-17°C
-20°
-25°
-30°
T_o=90°C, $T_{c,1}$=35°C
0,01
0,1
1
10
100
$t - t_i$ (hrs)


0
10
20
30
40
$v_l - v_{l_i}$ (mm³/g)
40°
45°
48°
50°
T = 51,2°C
T_o=70°C
0,01
0,1
1
10
100
$t - t_i$ (hrs)

sance n du temps supérieure à 1 dans l'expression d'Avrami[23] :

$$z = \frac{x}{x_r} = 1 - \exp^{-Kt^n} \qquad (2)$$

où x représente la fraction cristalline au temps t et x_r la cristallinité au terme du processus rapide (lorsque la variation de volume devient de nouveau sensiblement linéaire en fonction de logt), K étant un paramètre lié à la vitesse de croissance des lamelles cristallines et au nombre de germes par unité de volume.

Dans le second domaine de cristallisation, aux basses températures, la variation isotherme du volume est représentée par le figure 4 (dans laquelle l'ordonnée mesure la différence du volume au temps t par rapport à celui v_i au temps t_i = 36"), après une première cristallisation isotherme à 35°C pendant trois heures (cf. fig. 3). Ces isothermes révèlent un phénomène nettement plus lent que la cristallisation à haute température et font intervenir un exposant de l'ordre de 1/2 (Equ.2). En réalité, ces isothermes reflètent non pas la croissance des cristallites, mais plutôt la fréquence d'apparition des germes dans chacun des domaines encore liquides séparés par le polystyrène, c'est-à-dire en fait, le phénomène de germination. En effet, la vitesse de croissance des cristaux de l'homopolymère POE dans ce domaine de températures est extrèmement grande, de sorte que si un germe apparait dans un de ces domaines, la cristallisation du domaine est quasiment instantanée. Ce phénomène de germination a déjà été étudié par d'autres auteurs à partir des gouttelettes déjà mentionnées et le coefficient de température qu'il fait intervenir est comparable à celui que l'on déduit des isothermes de la fig. 4[24]

Il est intéressant de noter d'autre part qu'à -30°C et au-dessous, la contraction de volume de l'échantillon qui accompagne la cristallisation du POE est quasiment instantanée, bien que la matrice vitreuse dans laquelle ces cristallites croissent

soit formée au moins à 110°C au dessus de ces températures (T_g = 80°C). On doit donc en conclure, comme précedemment, que la mobilité locale des chaines de PS qui entourent ces cristallites est encore considérable plus de 100°C au dessous de la transition vitreuse. Nous avons d'ailleurs tenté de mettre en évidence l'effet de la variation de cette mobilité en stabilisant le verre à 60°C pendant 100 heures, au bout desquelles la mobilité de ses configurations est environ mille fois plus petite qu'après la trempe. Cependant, cette stabilisation n'affecte pratiquement pas la vitesse de cristallisation, ni dans la zone des hautes températures (fig. 3) ni dans celle où apparaissent les nouveaux germes (fig. 4).

Il est à noter aussi que la somme des cristallinités obtenues lors de œs deux processus atteint 75 à 80% de la fraction du POE, ce qui est sensiblement égal à celle que l'on obtient avec les homopolymères : la matricevitreuse n'introduit donc aucune entrave appréciable à la cristallisation.

b) $w < 0,6$

Pour des échantillons qui cristallisent sous forme sphérulitique, on n'observe qu'un seul domaine de cristallisation au voisinage mais au-dessous de la température de fusion. Les isothermes caractéristiques obtenues avec le Cop. B entre 40 et 50°C, après trempe de 70°C, sont représentées par la fig. 5. Elles révèlent un processus fortement autocatalytique qui peut être décrit par la relation d'Avrami avec un exposant de l'ordre de 3,7. La valeur de cet exposant est compatible avec une cristallisation sphérulitique qui se développe à partir de germes dont le nombre croit au cours de la cristallisation. Ainsi la forme seule des isothermes des deux échantillons mentionnés ici permet de préjuger de la texture cristalline obtenue, sans faire appel à l'observation directe sous microscope, qui est d'ailleurs conforme à ces déductions.

C. Etude morphologique.

Les divers domaines du diagramme de phase correspondent à des structures différentes. Aux températures élevées, à $T > T_g$ ou T_f, la plupart des échantillons sont biréfringents. Les clichés de diffraction des rayons X aux petits angles ne présentent qu'une raie qui correspond à des équidistances de 200 à 400 Å environ. Cette périodicité prouve l'existence d'une structure mésomorphe qu'il n'est cependant pas possible de caractériser, faute d'autres raies.

Cependant lorsqu'il y a biréfringence, il s'agit vraisemblablement de structures à cylindres disposés selon un réseau hexagonal et noyés dans la phase continue du composant majeur. En l'absence de biréfringence, cette structure est probablement formée de sphères.

Lorsque les échantillons sont étalés sur une lame porte-objets, la biréfringence qui apparaît ne semble révéler qu'une orientation mécanique. Cependant dans certains cas particuliers sur lesquels nous reviendrons, on peut aussi faire apparaitre une texture sphérulitique similaire à celle des échantillons cristallins.

En refroidissant ces polymères fondus, on observe alors :

1) une biréfringence plus forte ($w > 0,6$) sans changement des textures (fig. 6)

2) Pour des échantillons riches en POE par contre ($w < 0,6$) la cristallisation provoque la genèse d'une texture sphérulitique dont l'aspect dépend de la température de cristallisation et de la composition (fig. 7). Il est à noter en particulier que cette texture sphérulitique se développe même dans certains échantillons dont la fraction de PS est déjà vitreuse. C'est le cas notamment de l'échantillon $w = 0,5$.

Les sphérulites ont une biréfringence négative, comme le POE homopolymère. Cette biréfringence indique que la structure

Figure 6.

Texture du copolymère F après cristallisation à 25°C. L'échantillon a été trempé de $T_o > 120°C$ où cette texture est conservée.

Figure 7.

Texture du copolymère B, en masse, après cristallisation à 25°C. $T_o \sim 80°C$.

Figure 8.

Texture d'un film mince de copolymère B, obtenu par évaporation d'une solution d'éthylformiate. $T_c = 25°C$ Les anneaux noirs isochrones sont dus à une modification momentanée des conditions de cristallisation. G = 80x.

Figure 9.

Même préparation que la figure 8 après fusion du POE ($T \sim 100°C$) - G = 80x.

Figures 10 et 11.

Deux étapes de la cristallisation d'un film mince de copolymère 338 (formé par évaporation d'une solution de formiate d'éthyle) après fusion à $T \sim 80°C$. $T_c \sim 45°C$ G = 65x.

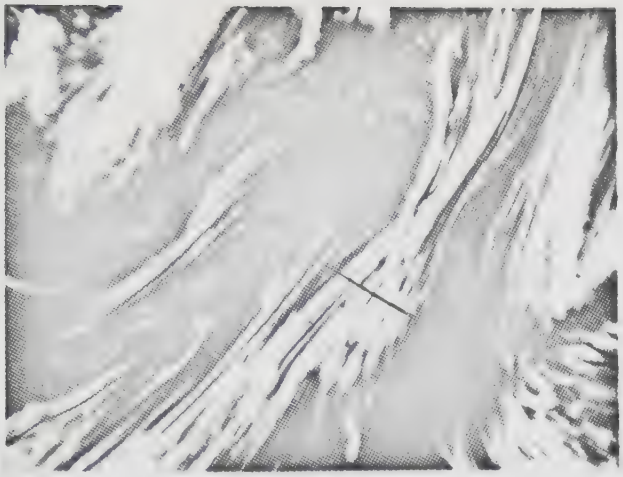


Figure 6

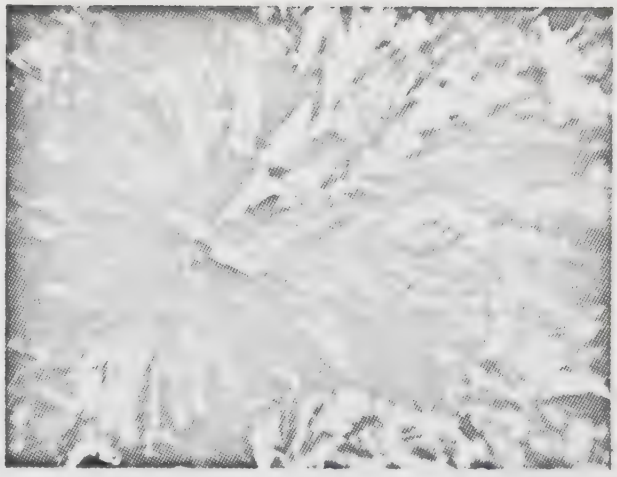


Figure 7

Figure 8

Figure 9

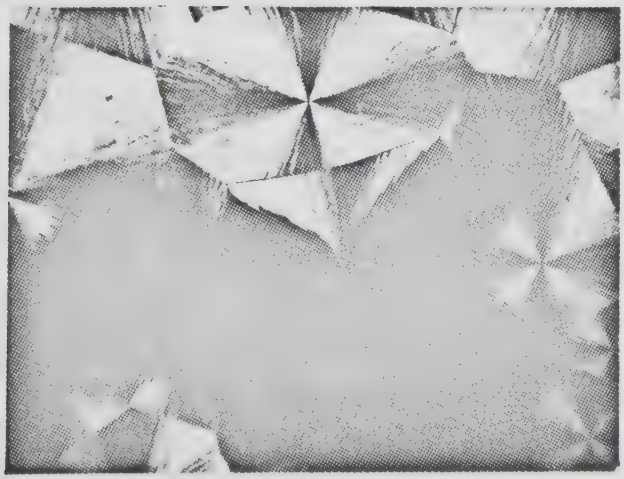


Figure 10

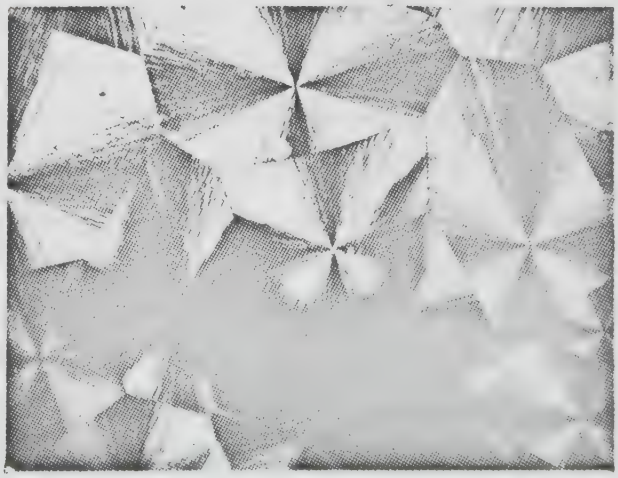


Figure 11

des sphérulites des copolymères est analogue à celle de l'homopolymère : les chaines de POE y sont disposées en fines lamelles cristallines dans lesquelles leur orientation est proche de la normale au plan des lamelles.

Bien entendu, en ajoutant un solvant préférentiel de la séquence PS à des échantillons pour lesquels $w > 0,6$, on abaisse T_g et on peut alors obtenir des textures sphérulitiques analogues à celles de la fig. 2.

D'une manière générale, les textures obtenues par cristallisation des polymères en masse sont peu régulières par suite de la grande viscosité du PS. Aussi est-il souvent préférable, pour faire les observations morphologiques, de préparer des films minces par évaporation de solvant à partir de solutions de ces copolymères.

Cependant, par suite des solubilités différentes des deux séquences, on peut s'attendre à ce que la nature du solvant utilisé ait une influence sur les textures obtenues. On sait en effet que les solutions concentrées de ces copolymères forment des structures mésomorphes qui dépendent du solvant utilisé[3] Les textures formées, qui sont en fait l'organisation à grande distance de ces structures peuvent donc refléter celles-ci.

L'étude des variations de textures des copolymères en masse après évaporation de solvants indifférents ou préférentiels de l'une ou l'autre des séquences est en cours[25] . De nombreuses observations microscopiques ont été faites mais elles n'ont cependant pas encore pu être toutes interprétées valablement, surtout en raison du manque de techniques d'étude adéquates. Aussi nous limiterons dans ce travail à ne rapporter que quelques observations faites avec le copolymère B après évaporation de formiate d'éthyle. Elles sont en effet une bonne illustration de l'extrême originalité du comportement de ces copolymères, qui est lié à l'existence de structures mésomorphes.

En cristallisant à 25°C le copolymère B à partir d'une

solution de formiate d'éthyle que l'on fait évaporer, on obtient une texture sphérulitique fibreuse. (fig. 8) En réchauffant cette préparation au-dessus de la température de fusion du POE et jusqu'à 115°C, on constate que cette texture, formée lors de la cristallisation de POE reste inchangée, bien que les deux composants du copolymère soient à l'état liquide (fig. 9). Toutefois, à la fusion du POE, la biréfringence change de signe et devient positive : elle n'est donc plus due qu'aux seules séquences de PS noyées dans le POE fondu.

En recristallisant le film, on retrouve évidemment la texture primitive et ceci quelle que soit la température de cristallisation. Cependant, lors de la fusion, certains germes qui ont initié la croissance sphérulitiques peuvent être désactivés. Lors du refroidissement qui suit cette fusion, les sphérulites dont le germe a ainsi été désactivé croissent " à l'envers". Les figures 10 et 11 représentent deux étapes de ce processus. La fig. 10 montre clairement que la cristallisation dans les fibres radiales se propage de l'extérieur vers le centre de la sphérulite. Sur la fig. 11, la cristallisation a atteint le centre et s'est propagée ensuite dans toutes les fibres qui n'ont pas encore cristallisé. Après cristallisation complète, la texture originelle sera rétablie et ne rendra donc pas compte de la propagation réelle de la cristallinité dans l'échantillon.

Si on réchauffe toutefois cette lame à plus de 115°C, cette texture biréfringente disparait et l'échantillon devient isotrope, mais conserve une structure mésomorphe révélée par la présence d'une raie de diffraction aux rayons X. En refroidissant à nouveau la lame, cette structure isotrope se maintient jusqu'à la cristallisation de l'échantillon qui provoque la formation d'une nouvelle texture sphérulitique.

Deux conclusions peuvent être tirées de ces observations: d'une part la structure sous-jacente de la texture biréfringente, qui existe entre T_f et 115°C est métastable. La propagation de

la cristallisation indique en outre qu'elle est constituée de domaines mésomorphes fortement anisotropes. Par analogie avec les structures déjà décrites [3], on peut admettre qu'elle est probablement constituée par des cylindres de PS noyés dans le POE fondu. Une telle anisotropie des dimensions des domaines est cependant aussi compatible avec une structure lamellaire; dans cette hypothèse, la fusion du POE serait un phénomène local et n'entrainerait pas de réarrangement important de structure.

D'autre part, la structure formée à 115°C est, quant à elle, stable à toute température. L'absence de biréfringence indique qu'elle est probablement formée par des domaines sphériques du PS arrangés selon une symétrie cubique.

Cependant, des observations similaires faites avec le copolymère A dont la composition et les masses moléculaires des séquences sont voisines de celles du cop. B (tableau I.), montrent que la structure métastable biréfringente n'existe pas pour ce copolymère. Quelle que soit l'histoire thermique, il est en effet isotrope à toute température supérieure à T_f.

On voit donc que les observations décrites ici ne peuvent être considérées que comme exploratoires et des études supplémentaires, basées sur les observations microscopiques, mais utilisant des techniques expérimentales plus adéquates s'avèrent encore nécessaires. Elles permettront sans doute d'apprécier de façon plus précise les critères qui déterminent le type de structure formé et doivent déboucher sur une meilleure connaissance du comportement physique des chaines de polymère lorsqu'elles sont dispersées, en masse, dans des domaines à peine plus grands que leurs dimensions moléculaires.

III. CRISTAUX LAMELLAIRES

A. Préparation et Fractionnement

On sait depuis 1957 que les polymères cristallisables forment, lorsqu'on refroidit leurs solutions très diluées, des cristaux de forme géométrique relativement simple constitués souvent par une seule lamelle d'environ 100 à 200 Å d'épaisseur. La diffraction des électrons montre que les chaines sont orientées normalement au plan des cristaux. Comme leur longueur est très largement supérieure à l'épaisseur des lamelles, il faut admettre que les chaines de polymère sont repliées sur elles-mêmes dans les lamelles cristallines[26].

La séquence POE des copolymères POE-PS peut être cristallisée en masse, sensiblement dans les mêmes proportions que l'homopolymère POE, et lorsque $w < 0,6$ il se forme des textures sphérulitiques à structure lamellaire. On peut donc s'attendre à ce que, par analogie avec les homopolymères cristallisables, on puisse former des cristaux monolamellaires de ces copolymères à partir de leurs solutions diluées.

1. Préparation et modèles de structure.

La première difficulté réside dans le choix du solvant. Il convient en effet d'utiliser un solvant des deux séquences du copolymère qui soit en même temps précipitant de la séquence POE, tout au moins au-dessous d'une température critique. Parmi ce type de solvants préférentiels de la séquence polystyrénique, nous avons surtout utilisé l'acétate d'isoamyle (en abrégé AA), l'éthylbenzène (EB), le xylène (X) et le paraxylène (PX). Dans ces solvants, la dissolution des copolymères est totale à des températures supérieures à environ 50°C ; en refroidissant les solutions ainsi obtenues, le POE précipite

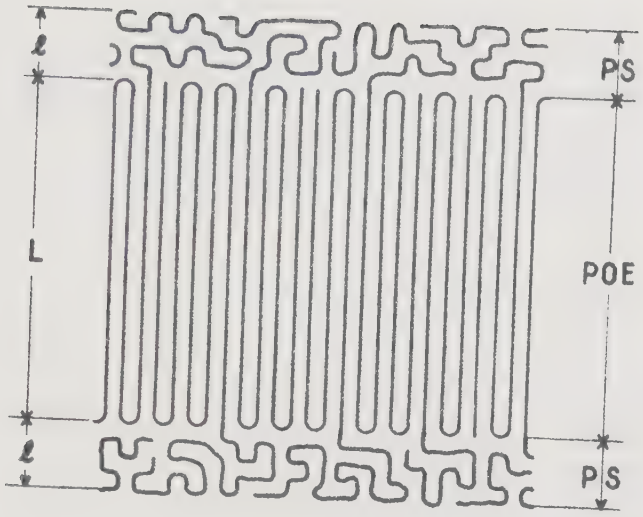


Figure 12.
Modèle de structure à une couche cristalline.

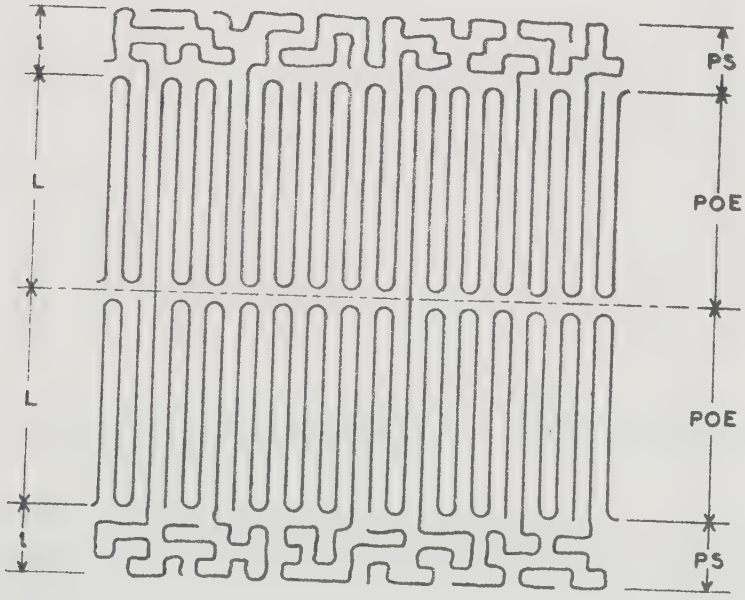


Figure 13.
Modèle de structure à deux couches de POE adjace

sous forme cristalline avec une vitesse d'autant plus grande que la température de cristallisation T_c est plus basse. Les concentrations habituelles de copolymère sont généralement de 1 %, ce qui correspond à des concentrations de POE égales à $10^{-2}(1 - w)$ g/cm^3.

Dans ces conditions expérimentales, les copolymères POE-PS forment de fines lamelles semblables à celles que l'on obtient avec l'homopolymère POE dans les mêmes conditions (solvant, température). Cette similitude des formes permet de penser que le réseau du POE n'est pas perturbé par la présence de séquences de PS, et que celles-ci sont donc rejetées à l'extérieur de la lamelle cristalline. Une telle interprétation est confirmée par divers aspects de l'étude par diffraction des électrons sur ces cristaux, sur lesquels nous reviendrons.

Deux modèles simples de structure peuvent alors être envisagés. Le premier comporte une lamelle cristalline de POE recouverte de part et d'autre par deux couches de séquences PS, les jonctions entre les deux séquences étant en outre nécessairement rejetées à l'extérieur du réseau cristallin en raison de l'encombrement stérique du PS et de son incompatibilité avec le POE (fig. 12).

Le deuxième modèle dérive du premier : la couche centrale cristalline de POE est remplacée par deux couches adjacentes entre lesquelles le PS ne peut pas pénétrer (fig. 13).

2. Fractionnement provoqué par la cristallisation.

La morphologie des lamelles cristallines obtenues avec ces copolymères n'est pas influencée par la présence de séquences PS à leur surface. Par contre, celles-ci limitent l'incorporation des molécules dans l'édifice du cristal si leur longueur est trop importante par rapport à la séquence POE qui leur est attachée, ce qui se manifeste par un phénomène de fractionnement

TABLEAU II

Taux de précipitation et composition des monocristaux (c = 0,01g/ml, T_c = 25°C)

solvant	Cop.	w	p	w_p	w_s	w_{p+s}
EB	A	0,28	0,97	0,27	-	-
	B	0,40	0,86	0,34	0,57	0,37
	C	0,50	0,38	0,40	0,56	0,50
	D	0,52	0,47	0,18	0,82	0,52
			(0,63)	(0,34)	(0,81)	(0,51)
	E	0,66	0,15	0,22	0,76	0,69
	F	0,68	0,24	0,40	0,73	0,65
	G	0,79	0,13	0,19	0,79	0,72
	H	0,88	0,03	-	0,88	-
AA	A	0,28	0,97	0,34	-	-
	B	0,40	0,94	0,36	-	-
	C	0,50	0,93	0,44	0,59	0,45
	D	0,52	0,64	0,30	0,85	0,51
	E	0,66	0,44	0,51	0,84	0,70
	F	0,68	0,48	0,52	-	-
	G	0,79	0,45	0,57	0,89	0,74
	H	0,88	0,08	-	0,87	-
X	B	0,40	0,95	0,38	0,63	0,39
	E	0,66	0,18	0,29	0,72	0,65

TABLEAU III

Taux de précipitation et composition des cristaux des copolymères B et E obtenus dans deux solvants et à différentes températures T_c.

Copolymère	B(w = 0,40)					
Solvant	EB			AA		
T_c(°C)	15	20	25	15	25	35
p	0,91	0,86	0,86	0,96	0,94	0,91
w_p	0,37	0,34	0,34	0,36	0,36	0,37
w_s	0,56	0,61	0,57	-	-	-
w_{p+s}	0,39	0,38	0,37	-	-	-
Copolymère	E(w = 0,66)					
Solvant	EB			AA		
T_c(°C)	15	20	25	15	25	35
p	0,23	0,22	0,15	0,52	0,44	0,21
w_p	0,32	0,28	0,22	0,55	0,51	0,35
w_s	0,79	0,79	0,76	0,82	0,84	0,80
w_{p+s}	0,68	0,68	0,68	0,68	0,70	0,70

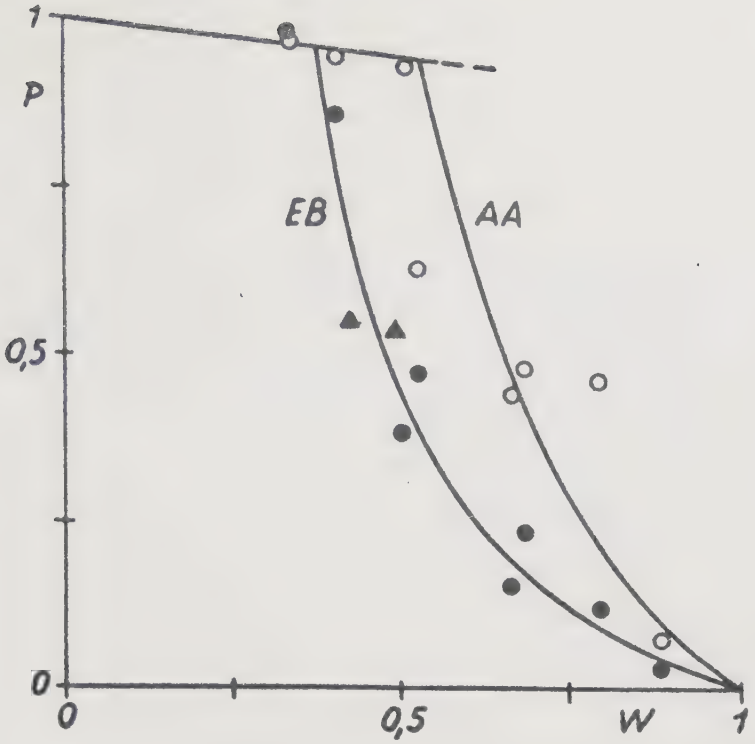


Figure 14.
Variation du taux de précipitation des cristaux dans deux solvants (EB ; éthylbenzène ; AA : acétate d'isoamyle) en fonction de la composition initiale w des échantillons

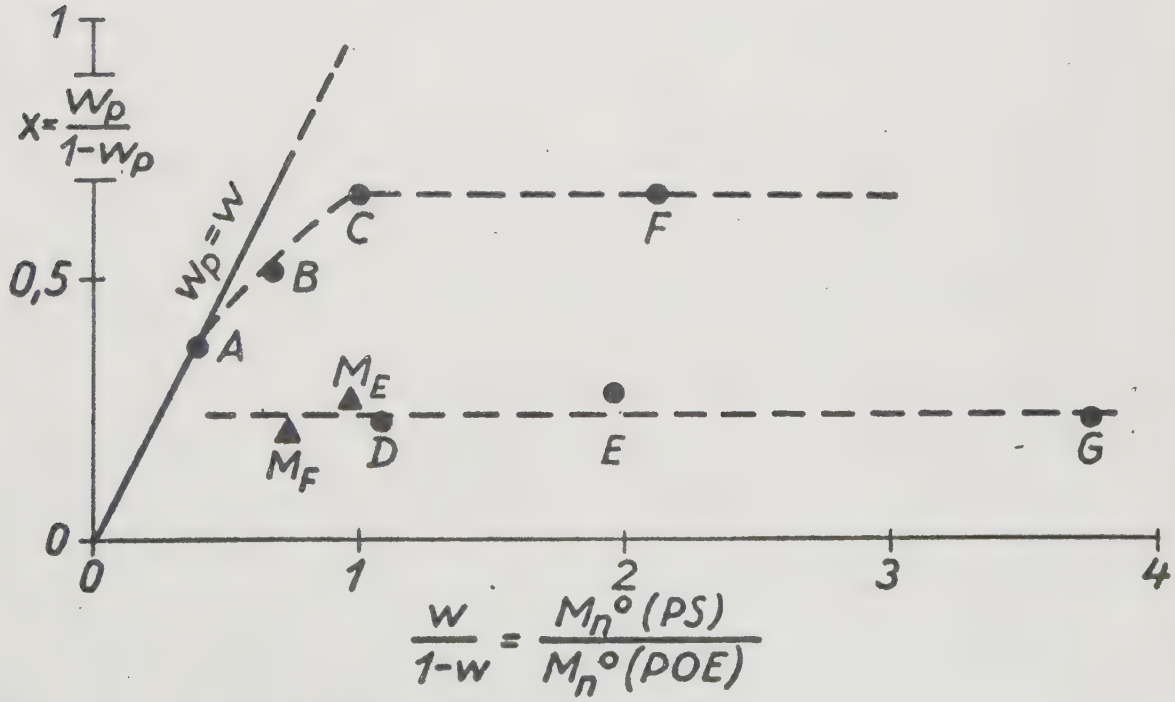


Figure 15.
Variation de la composition des cristaux obtenus à 25°C dans l'éthylbenzène, en fonction de la composition initiale des échantillons.

spécifique, lié à l'importance relative des séquences PS et POE. On constate en effet que seule une fraction du copolymère de départ cristallise en solution diluée, alors que le POE, comme les homopolymères stéréoréguliers, précipite entièrement sous forme de cristaux lamellaires. La composition de ce précipité, caractérisée par w_p, est généralement inférieure à celle w de l'échantillon initial, alors que la composition w_s de la fraction du copolymère restant en solution, $s = 1 - p$, est nécessairement supérieure à w puisqu'on a la relation de constitution :

$$w = p\, w_p + (1 - p)\, w_s \qquad (3)$$

Pour préciser le mécanisme de ce fractionnement, nous en avons entrepris l'étude en fonction de la composition initiale w de l'échantillon et des conditions de cristallisation (solvant et T_c). Les résultats de cette étude, groupés dans les tableaux 2 et 3, et sur les figures 14 et 15, peuvent être résumés en constatant que :

- Lorsque la composition initiale w varie de 0 à 1, la fraction de polymère précipitée, p, reste voisine de 1 jusqu'à une composition critique w^* qui dépend du solvant. Cette fraction décroit ensuite rapidement pour s'annuler à $w = 1$ (fig. 14).

- Si $w < w^*$, c'est-à-dire lorsque $p \sim 1$, la composition des cristaux est évidemment sensiblement égale à celle du copolymère de départ. Par contre, lorsque $w^* < w < 1$, w_p prend deux valeurs critiques w^* et w^{**}. Cet effet apparait clairement dans le tableau 2 et sur la figure 15 où sont portées les valeurs relatives à la cristallisation de ces copolymères dans l'EB à 25°C et pour lesquelles $w^* \sim 0{,}40$ et $w^{**} \sim 0{,}20$, quelle que soit la composition initiale du copolymère. Les valeurs de w^* et de w^{**} dépendent en outre de la nature du

solvant (fig. 14 et tableau 2) et, dans une moindre mesure de la température de cristallisation (tableau 3).

Il est à noter que sur la figure 15, $x = w_p / 1 - w_p$ représente en réalité le rapport des épaisseurs 2 l et L des couches de PS et de POE si l'on adopte le modèle de la figure 12. On a donc :

$$x' = \frac{w_p}{1 - w_p} = \rho \frac{2\,l}{L} \qquad (4)$$

où ρ est le rapport des volumes spécifiques du POE cristallin et du PS amorphe ($\rho = 0{,}875$)

Par contre, si on considère le modèle à double couche de POE, le rapport x" peut être exprimé par :

$$x'' = \rho \frac{l}{L} \qquad (5)$$

En représentant alors, au lieu de x, les rapports l/L en fonction de la composition initiale $w / 1 - w$ (fig. 15), les deux paliers observés se rapprochent et se situent respectivement à des rapports de l/L égaux à 1/3 et 1/4, correspondant à des valeurs de $x'^{*} = 2/3$ et $x''^{*} = 1/4$. Autant dit, si l'on associe les deux paliers de la figure 15 aux deux structures possibles des cristaux, on constate que les rapports l/L prennent des valeurs peu différentes : la séparation en deux paliers reflèterait donc une différence de structure des cristaux formés.

Les observations des répliques des cristaux de copolymère E formés dans l'EB montrent effectivement que leur épaisseur est sensiblement plus grande que celle des cristaux de copolymère B formés dans les mêmes conditions. D'autre part, sur certains d'entre eux, on peut même observer directement un dédoublement des lamelles cristallines.

Il serait cependant erroné de croire que le rapport l/L soit le paramètre fondamental qui controle le fonctionnement et la stabilité du cristal. Dans ce cas en effet, on devrait observer qu'un accroissement de L (par élévation de la tempéra-

ture de cristallisation) provoque un accroissement de l. Les expériences faites à différentes températures de cristallisation avec un même copolymère montrent en fait un comportement opposé.

Nous avons fait diverses tentatives pour élucider quel est le paramètre fondamental qui limite l'incorporation des séquences de PS dans le cristal. On peut concevoir que cette incorporation est limitée par le volume de la séquence de PS ancrée sur une surface Σ de repliement de la séquence POE à laquelle elle est assujettie lors de la formation du cristal.

Le rapport :

$$\frac{V_{PS}}{\Sigma} = \frac{V_{PS}}{V_{POE}/L} \qquad (6)$$

est certainement un de paramètres fondamentaux qui limitent l'incorporation des séquences amorphes dans la structure du cristal. On peut concevoir aussi que ce paramètre soit non pas l'épaisseur l, mais le rapport de cette épaisseur et de la distance moyenne qui sépare deux points de jonction des séquences PS et POE à la surface du cristal, distance égale à $\Sigma^{1/2}$.

Le paramètre fondamental serait dans ce cas un rapport sans dimensions :

$$\lambda = \frac{l}{\Sigma^{1/2}} = \frac{V_{PS}}{(V_{POE}/L)^{3/2}} \qquad (7)$$

qui mesure en quelque sorte l'allongement de l'élément de volume offert aux séquences de PS à la surface des repliements du cristal

Il nous est difficile, sur la base des expériences actuelles, de faire un choix définitif entre ces deux paramètres qui diffèrent relativement peu. Les conclusions provisoires de cette étude se limitent donc à une description qualitative du processus de cristallisation en solution diluée de ces copoly-

mères, à savoir :

la cristallisation procède par incorporation préférentielle des molécules dont le rapport des longueurs des séquences de POE et de PS est le plus élevé, à condition toutefois que ce rapport soit supérieur, en moyenne, à une valeur x^* ou x^{**}, qui dépend de la structure du cristal. En outre, du fait de la plus grande facilité de cristallisation pour les molécules comportant les séquences de POE les plus longues, on doit aussi s'attendre à des effets cinétiques, c'est-à-dire à une variation de la composition des cristaux au cours de la cristallisation.

Ces conclusions qualitatives et l'influence des paramètres Σ et V (POE) ont été vérifiées dans trois séries d'expériences.

1. D'une part un accroissement de la surface Σ doit permettre d'incorporer dans la structure du cristal des molécules à longue séquence PS et donc de composition w plus élevée. Cet accroissement de Σ peut être obtenu par un abaissement de T_c qui entraine une diminution de L. On constate alors (tableau 3) que p et w_p augmentent.

2. D'autre part, nous avons réalisé des expériences de syncristallisation du copolymère avec l'homopolymère POE. Si l'on ajoute du POE à une solution ne contenant que la fraction s d'un copolymère qui n'a pas précipité lors d'une première cristallisation, il se produit une nouvelle cristallisation, dans les mêmes conditions de température et de solvant. Si la composition globale du mélange est supérieure à w^* ou w^{**}, cette cristallisation s'accompagne d'un fractionnement. La composition w_p et le taux de précipitation p sont identiques à ceux que l'on pourrait attendre d'un copolymère dont la composition serait celle du mélange (tableau 4 dans[7] et triangles des fig. 14 et 15). La syncristallisation des molécules de POE a simplement pour effet d'augmenter V_{POE} et Σ associé à chaque séquence de PS, permettant ainsi à de nouvelles molécules de

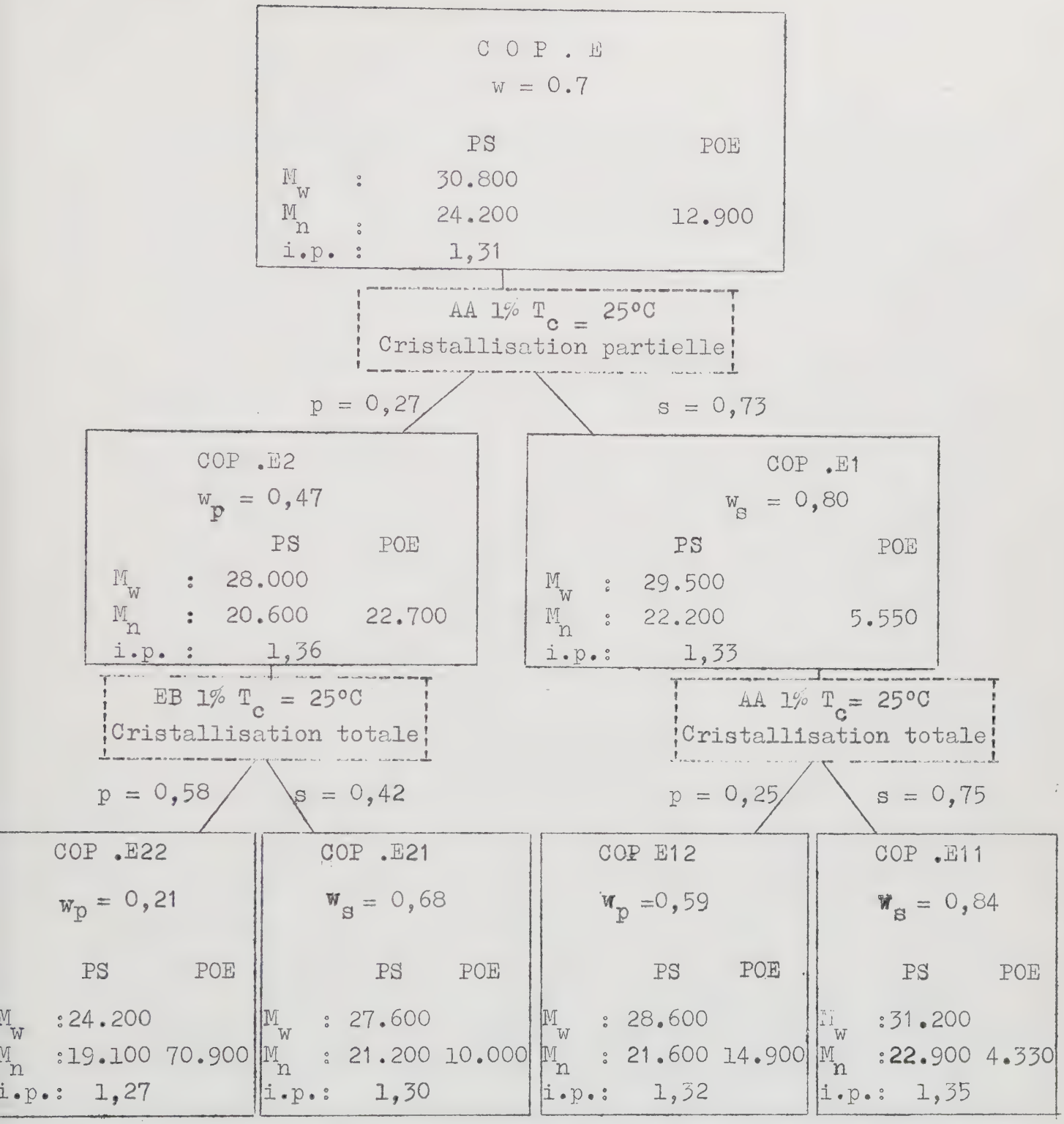


TABLEAU IV

Cristallisation fractionnée du copolymère E.

de copolymère de s'insérer dans le nouvel édifice cristallin.

3. Enfin, en utilisant la chromatographie sur gel perméable recemment introduite au laboratoire, nous avons pu estimer l'importance et la sélectivité du fractionnement grâce à la mesure des masses moléculaires des séquences POE et PS incluses dans le cristal ou restant en solution.

Cette dernière série d'expériences est résumée dans le tableau 4. Un copolymère E est dans une première étape séparé en deux fractions Cop E1 et Cop E2 par cristallisation dans l'acétate d'amyle à 25°C. La cristallisation a été interrompue lorsque la fraction précipitée ne représentait que 27 % de l'échantillon initial alors que dans des conditions identiques cette fraction représenterait 44 %. Il s'agit donc d'une cristallisation partielle dans laquelle 60 % seulement des molécules cristallisables dans les mêmes conditions ont précipité.

La fraction Cop E2 est ensuite cristallisée dans l'éthylbenzène donnant ainsi deux fractions Cop E21 et Cop E 22 tandis que la fraction Cop E1 est reprise pour permettre à la cristallisation dans l'acétate d'amyle de s'achever.

Chacune des étapes de ce fractionnement est caractérisée par le taux de précipitation, p, et par la composition des fractions obtenues. Nous avons également mesuré les masses moléculaires moyennes de chacune des séquences POE et PS des diverses fractions.

Cette caractérisation n'a été possible que pour les séquences PS de ces fractions, grâce à l'utilisation d'une méthode de dégradation sélective des séquences POE du copolymère. Cette méthode dérive du dosage du composé polyoxyéthylène à l'aide de l'acide iodhydrique[27-30]. Le groupement $CH_2 - CH_2 - O$ réagit en effet avec HI pour donner de l'éthylène et, quantitativement, de l'iode. Dans la méthode de OBRUHA[30] que nous avons utilisée, on emploie un excès de HI concentré, et la réaction se poursuit pendant une heure à 180°C sous atmosphère

inerte. L'iode formé est recueilli dans une solution de IK à 20 % et dosé par une solution titrée de $S_2O_3Na_2$. Nous avons vérifié au préalable, avec du PS homopolymère et des copolymères dont la masse moléculaire du PS est connue, d'une part que le PS n'est pas dégradé durant cette opération, et d'autre part que tout le POE a réagi. Il en est bien ainsi puisque les masses moléculaires du PS sont identiques avant et après la dégradation du POE. D'autre part, la microanalyse élémentaire du copolymère après traitement par HI montre que tout le POE est dégradé ; enfin, la détermination chimique de M_n(PS) par le dosage des Iode terminaux est en bon accord avec la valeur mesurée par des méthodes physiques.

La mesure des masses moléculaires de ces séquences doit en outre se faire sur de faibles quantités de produit, puisque les concentrations des solutions utilisées sont toujours voisines de 1 %. Nous avons donc utilisé la chromatographie sur gel perméable, qui ne nécessite pour ces mesures qu'environ 10 à 20 mg d'échantillon. En outre, lorsque les mesures sont faites avec l'appareil réglé dans les mêmes conditions, elle permet une comparaison plus fine des résultats que les autres techniques de mesure des masses moléculaires. L'analyse des courbes de GPC permet de plus la mesure des masses en poids et en nombre et donc de la polydispersité des échantillons [31].

Par contre, nous n'avons pas trouvé de méthode pour caractériser indépendamment les séquences POE ou pour dégrader sélectivement les séquences PS. De ce fait, les renseignements sur les séquences POE sont moins précis: ils résultent de la comparaison des courbes de GPC du copolymère dégradé et non dégradé ; en outre, la masse moyenne apparente (par séquence de PS) du POE est calculée selon la méthode habituelle par la combinaison de M_n(PS) et w, qui suppose que tout l'échantillon est constitué de copolymère, excluant la présence éventuelle d'homopolymère POE ou PS.

Figure 16.

Courbes de GPC du copolymère E et du copolymère E 22 (cristaux formés dans l'éthylbenzène) après dégradation du POE par HI. Zone hachurée : représentation à l'échelle de la courbe 2.

Figure 17.

Courbes de GPC du copolymère E et du copolymère E 22 (fraction cristallisant dans l'éthylbenzène).

Figure 18.

Projection de la maille élémentaire du POE dans le plan (001). Les hélices 7_2 sont représentées sous forme d'heptagones (figure tirée de [36]).

Figure 16.

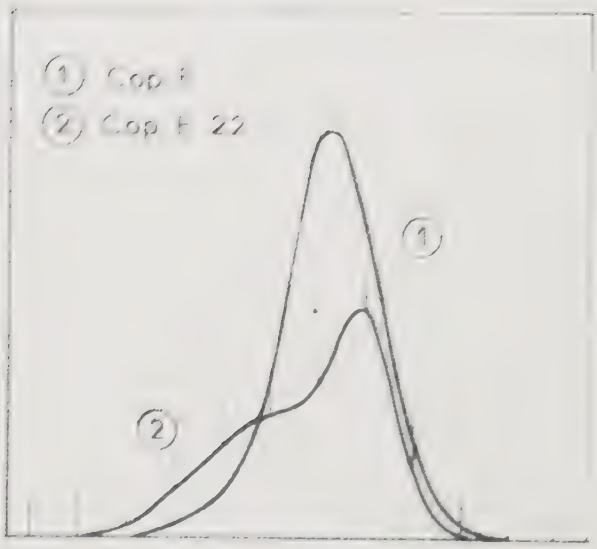


Figure 17.

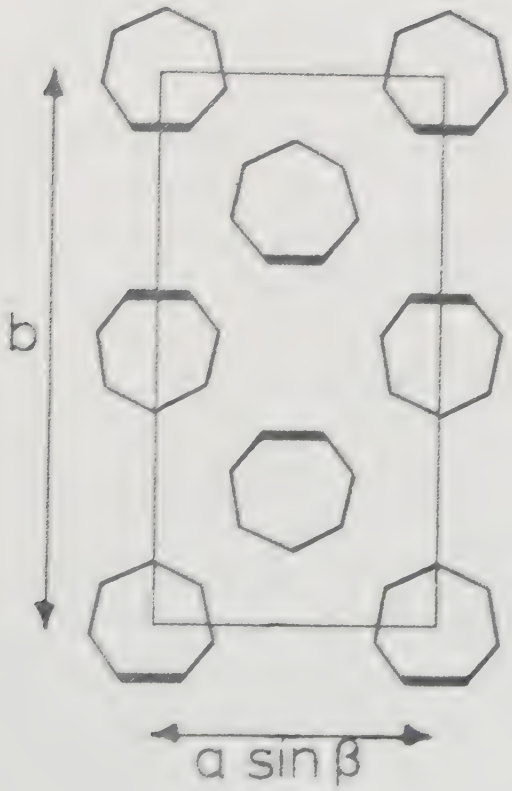


Figure 18.

Plusieurs remarques peuvent être faites à l'analyse du tableau 4, qui permettent de préciser d'une part la composition réelle des échantillons de copolymère, et d'autre part de préciser le processus de fractionnement provoqué par leur cristallisation.

- On constate que la masse moléculaire moyenne des séquences PS incluses dans les cristaux formés dans l'EB (Cop. E 22) est inférieure à celle du PS de l'échantillon initial. Cet effet dépasse nettement les limites d'erreur de la méthode de mesure. La figure 16 montre les courbes de GPC des séquences PS du copolymère E original et après cristallisation dans l'EB. (fraction Cop E22). Cette fraction, qui constitue moins de 5 % du PS de départ est aussi représentée à l'échelle (zone hachurée).

La variation de la masse moléculaire des séquences PS pour les autres fractions est plus petite et de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure. En outre, ces fractions représentent une proportion plus importante du PS de départ, si bien qu'on ne doit pas s'attendre à de grandes différences dans leurs masses moléculaires.

- Le fractionnement des séquences POE semble à première vue plus sélectif. En effet, les masses en nombre apparentes de ces séquences (calculées par la combinaison de M_n(PS) et w) sont de 70000 et 4300 pour les deux fractions extrèmes (Cop E22 et Cop E11).

Cependant, les courbes de GPC (fig. 17) montrent que le Cop. E22 (cristaux formés dans l'EB) contient une quantité importante d'homopolymère POE de faible masse qui, n'ayant pas été éliminé lors de la purification du copolymère, syncristallise avec celui-ci. Il en résulte un accroissement apparent de la masse moléculaire du POE dans ces cristaux du à la méthode de calcul de ces masses (Equ. 1) qui associe à chaque séquence de PS une séquence unique de POE. Or la présence de l'homopolymère libre et de masse relativement petite dans cet échantillon implique que la masse du POE (M_n= 70.000) se refère à plusieurs

chaines de POE (environ 5 ou 6) dont une seulement est associée à une séquence de PS. D'autre part, en comparant ces masses du POE à celles des fractions Cop E12 et Cop E21, on constate que pratiquement tout l'homopolymère libre a passé dans la fraction Cop E22. Les masses des séquences POE dans les fractions intermédiaires (E12 et E21) sont en effet similaires à celles de l'échantillon initial.

Enfin, dans la fraction Cop E11 (copolymère non cristallisé dans l'AA), la masse du POE est anormalement petite, ce qui peut encore être attribué à la présence de PS homopolymère non éliminé au cours de la purification, et qui s'accumule dans cette fraction. Il ressort de l'analyse de ce tableau que la cristallisation fractionnée est surtout une méthode plus efficace pour séparer les deux homopolymères des molécules de copolymère que les procédés de purification généralement utilisés (lavage à l'eau et précipitation par couples de solvants).

D'autre part, la cristallisation est relativement peu efficace pour fractionner les molécules de copolymère d'après leur composition. Il est à noter que si l'on considère le Cop E2 ou le Cop E1 comme matériau de départ, leurs fractions cristallisables p dans l'EB ou l'AA est liée à leur composition (respectivement 0,48 et 0,80) suivant la même relation que celle des échantillons de copolymère représentées sur la figure 14. Il en est de même si on compare la composition des précipités cristallins dans l'EB à la composition originale des solutions dont ils dérivent (fig. 15). Il semble donc que les relations liant p à w (fig. 14) ou x à w/1-w pour des compositions $w > w^*$ se refèrent en réalité non pas à des molécules de copolymère mais à leur mélange avec des homopolymères, tels qu'ils résultent du procédé de purification, dans des proportions qui ne sont pas connues. Cette constatation est conforme à ce qui a déjà été dit avec des mélanges des fractions s et d'homopolymère POE qui eux aussi suivent ces relations (triangles M_E et M_F des fig. 14

et 15).
On peut donc prédire, sur la base de ces résultats que la diminution de la fraction p en fonction de la composition initiale d'échantillons ne contenant que des molécules de copolymère et de distribution de masse relativement étroite serait beaucoup plus rapide au voisinage de la composition critique que celle de la figure 14.

Afin de déterminer le paramètre fondamental qui limite l'incorporation des séquences PS dans l'édifice du cristal, il serait souhaitable de multiplier le type d'expériences représenté par le tableau 4 et de mesurer toutes les masses moléculaires et les compositions ainsi que les épaisseurs des cristaux obtenus. Une telle étude suppose de pouvoir disposer de toutes ces techniques simultanément, ce qui n'a pas été le cas pour les expériences rapportées ici.

B. Etude morphologique

1. Avantages et inconvénients de l'utilisation des copolymères pour les observations morphologiques.

Après les premières observations des cristaux lamellaires de polyéthylène, de très nombreuses études ont été entreprises pour obtenir des structures similaires avec d'autres polymères cristallisables[32]. Cependant, les études sur les cristaux lamellaires de POE sont restées peu nombreuses[33-36] en raison des difficultés rencontrées pour obtenir des cristaux stables. Nous n'avons pas rencontré ces mêmes difficuliés avec les cristaux de copolymère et ceci, assez paradoxalement, grâce à la présence protectrice des séquences de PS.

Cette protection a deux sortes d'effets :

- Elle empêche la coalescence des cristaux en cours de croissance et la formation d'agrégats volumineux. Cette protection confère également une certaine stabilité mécanique aux cristaux monolamellaires, qui limite la formation de dislocations vis et la germination sur la surface des cristaux due à des séquences de POE qui émergeraient de la lamelle.

- Outre la stabilité mécanique déjà mentionnée, due à l'enchevêtrement des chaines de PS qui réduit l'effet d'anisotropie du réseau cristallin, on doit aussi noter l'effet protecteur pour le POE de cette couche vis à vis de l'humidité. De même la présence des noyaux benzénique du PS limite les dommages dus à l'irradiation. Grâce à ce dernier effet, la structure cristalline du POE se maintient assez longtemps sous le faisceau des électrons pour permettre les études en champ sombre décrites plus loin.

L'effet protecteur du PS peut également être mis en évidence par une expérience directe en dissolvant par un solvant

préférentiel (l'alcool par exemple) le POE cristallin. Dans ce cas, la suspension des cristaux ne subit aucune modification morphologique apparente, bien que l'intérieur du cristal soit en fait une solution concentrée de POE (fig 16 de[7]). On a alors affaire à une suspension colloïdale de PS dont la forme et les dimensions sont sensiblement les mêmes que les cristaux obtenus avant dissolution du POE.

Toutefois, l'utilisation des échantillons pour lesquels la cristallisation provoque un fractionnement présente un inconvénient, du à la présence de la fraction s non cristallisable. Il convient de l'éliminer par lavage des préparations avec le solvant de la cristallisation.

2. Préparation des cristaux.

Afin d'obtenir des cristaux monolamellaires nous avons utilisé une méthode d'autoensemencement de la solution cristallisable. Cette méthode est basée sur la dissolution incomplète d'une préparation primitive que l'on porte à une température T_s suffisamment élevée pour que la majeure partie des molécules soient dissoutes (la solution apparait limpide), tout en restant au-dessous de la température de dissolution thermodynamique T_f. Ce procédé permet de maintenir dans la solution des fragments submicroscopiques de cristaux qui sont stables à la température T_s et dont les dimensions ne dépassent vraisemblablement pas 100 à 200 Å.

Ces fragments agissent par la suite comme des semences lorsqu'on refroidit la solution à la température de cristallisation T_c. Cette température est choisie de telle sorte que la vitesse de croissance des cristaux soit suffisamment rapide pour que la cristallisation ait lieu dans un temps raisonnable (24 heures), tout en étant suffisamment lente pour qu'elle puisse être considérée comme isotherme. Si la cristallisation est trop rapide

on obtient des cristaux de forme complexe, surtout dendritique, comportant de nombreux défauts. Pour fixer les idées, dans le cas des copolymères, l'intervalle des températures T_s où les fragments sont stables couvre environ 15°C tandis que celui des températures de cristallisation correspondant aux conditions limites décrites ci-dessus est de l'ordre de 20 à 25°C.

La technique d'autoensemencement permet de controler le nombre initial des semences, c'est-à-dire la taille finale et même dans une certaine mesure la complexité des cristaux obtenus. En effet, le nombre initial de germes décroit à mesure qu'on élève T_s ; lorsqu'on dépasse la température de dissolution T_f ce nombre est assez petit pour que la cristallisation soit induite par des hétérogénéités autres que les fragments cristallins résiduels, ce qui provoque la formation de cristaux complexes.

Ces techniques permettent donc d'obtenir d'une manière controlée et reproductible une population de cristaux monolamellaires homogènes en taille et de orphologie identique. Ces qualités sont évidemment précieuses, puisqu'elles assurent à chaque cristal examiné au microscope électronique une bonne représentativité de l'ensemble de l'échantillon.

3. Morphologies primaires.

a) Cristaux carrés :

La forme des cristaux de POE ou de copolymère POE-PS est fortement influencée par les conditions de cristallisation : T_c et solvant, ainsi que par la composition w du copolymère.

En procédant par autoensemencement et en cristallisant les solutions dans des conditions isothermes, on obtient des cristaux essentiellement de forme carrée ; d'autres formes, plus complexes ne font que dériver de cette forme carrée.

Les cristaux de POE homopolymère et des copolymères ont

la même forme. De même les diagrammes de diffraction des électrons pour les deux types de cristaux sont identiques : la présence des séquences PS n'affecte donc pas la maille élémentaire du POE.

Les études de rayons X[37-40] ont permis de caractériser celle-ci : la maille du POE est monoclinique, de paramètres a = 7,96 Å b = 13,11 Å et c = 19,39 Å avec l'angle β = 124°48 (valeurs tirées de[39]). Les chaines sont parallèles à l'axe c, et la maille contient quatre chaines. La projection de cette maille parallèlement à c est orthorhombique, avec 2 a sinβ = b, c'est-à-dire 2 a^* = b^* (fig. 18).

Un diagramme de diffraction des électrons est représenté par la figure 19 ; son orientation par rapport au cristal diffractant est donnée par comparaison avec la figure 21. La figure 20, sur laquelle nous reviendrons, représente quant à elle un diagramme de diffraction de cristal maclé et a été placé ici pour permettre la comparaison avec la figure 19.

Le diagramme de la figure 19 correspond au plan a^*b^* du réseau réciproque. Le faisceau des électrons est donc parallèle à c, ce qui implique que les chaines de POE sont normales au plan du cristal ; en outre, les directions a^* et b^* de la maille sont parallèles aux diagonales. Enfin, les faces de croissance sont des faces (120) qui correspondent aux plans d'empaquetage le plus dense.

Comme pour les cristaux de polyéthylène sur lesquels cet effet fut d'abord observé[26], l'orientation de l'axe des chaines normalement au plan de la lamelle implique leur repliement périodique puisque l'épaisseur des cristaux (100 -200 Å) est faible comparée à la longueur des séquences de POE ($\sim$ 1000 Å). En outre, les directions des repliements doivent être parallèles aux différentes faces de croissance. Cette orientation privilégiée des plis signifie donc que le cristal est en fait constitué par quatre secteurs maclés dont les plans de composition contien-

nent les deux diagonales du cristal carré.

Il est à noter cependant que l'ordre cristallin à l'échelle de la maille ne varie pas d'un secteur à l'autre et que tout le cristal diffracte comme un monocristal. C'est la raison pour laquelle les cristaux lamellaires de polymère sont appelés le plus souvent "monocristaux". C'est seulement à l'échelle de la distance qui sépare les repliements de part et d'autre de la lamelle que l'ordre cristallin présente une périodicité distincte, supplémentaire de celle de la maille élémentaire.
L'originalité des "monocristaux" de polymère est précisément de posséder autant de secteurs distincts que de faces de croissance. Il est clair cependant que les limites de secteurs où l'orientation des repliements change brutalement constituent des zones de moindre stabilité du cristal. Ces limites de secteurs peuvent être mises en évidence de diverses manières. C'est ainsi qu'elles forment des lignes de dépression sur des répliques de cristaux légèrement recuits. D'autre part, on peut également, par lavage au benzène, dissoudre de façon ménagée un ou plusieurs secteurs des cristaux, mettant ainsi en évidence les limites de secteurs (fig. 22 dans[8]).

b) Cristaux tronqués.

Dans certains solvants, et en élevant la température de cristallisation, on voit apparaitre des faces de croissance supplémentaire qui tronquent les cristaux carrés, et qui délimitent chacune, un secteur de croissance supplémentaire.

Les diagrammes de diffraction des électrons, qui ne sont pas modifiés, permettent d'indicier ces faces. C'est ainsi que, lorsqu'on élève T_c apparaissent successivement des faces d'indice (010), (110) et, dans certains cas, (100).

On peut donc définir des conditions de cristallisation pour lesquelles seules les faces (120) et (010) sont présentes.

Les cristaux ont alors une forme hexagonale qui dérive des cristaux carrés dont l'axe b^* est tronqué par les faces (010). Un tel cristal est délimité par quatre faces (120) perpendiculaires et deux faces (010) et présente alors six secteurs distincts (fig. 25) par l'orientation des plans de repliement parallèles aux faces de croissance. Contrairement aux cristaux carrés, ces cristaux tronqués permettent donc la reconnaissance morphologique des axes a^* et b^* du cristal.

D'une manière générale, on peut conclure en constatant que la forme du cristal est déterminée, comme pour les cristaux de molécules simples, par les faces dont la vitesse de croissance est la plus faible .

Outre ces cristaux de forme simple, carrés ou carrés tronqués, on trouve également, dans des proportions en général faibles, des cristaux de forme différente qui sont en fait des macles simples ou polysynthétiques qui seront décrites et analysées plus loin.

4. Filiation des cristaux.

La croissance des cristaux n'est limitée que par l'épuisement des molécules cristallisables de la solution. En utilisant alors des cristaux comme germes de croissance d'une solution qui contient des molécules cristallisables, on peut augmenter leur taille. En outre, lorsque cette cristallisation additionnelle se produit dans des conditions différentes (solvant, T_c...) elle permet éventuellement de modifier la forme finale des cristaux.

La possibilité d'ensemencer des solutions riches en matériau cristallisable résulte du comportement particulier à T_c de solutions préalablement portées à $T_s > T_f$. Celles-ci présentent un temps d'induction considérable ($\sim$ 1 heure), pendant lequel aucun germe propre à la solution n'initie de

croissance cristalline. Ce temps d'attente peut donc être mis à profit pour faire croître dans ces solutions des cristaux d'origine étrangère. La morphologie de la croissance additionnelle (en forme de couronne) ainsi obtenue est évidemment régie par les conditions de cristallisation propres à la solution ensemencée.

Les expériences de filiation par ensemencement de solution peuvent être distinguées selon les différences existant entre les deux étapes de la cristallisation.

(a) Les conditions de cristallisation sont identiques

(b) Les conditions de cristallisation sont différentes

(c) Les conditions de cristallisation et l'échantillon sont différents

(a) Les conditions de cristallisation sont identiques.

Ce cas consiste simplement à réalimenter la solution en molécules cristallisables, et ne fait qu'augmenter la taille finale des cristaux. Ni la forme, ni l'épaisseur, qui dépend de T_c, ne sont affectées.

Cependant un phénomène de germination secondaire limite l'efficacité de la méthode et entraine la formation de cristaux qui ont des dimensions au maximum égales à l'accroissement de taille des semences. Les germes de ces cristaux sont vraisemblablement des fragments cristallins détachés durant la croissance ou pendant l'ensemencement : leur taille maximum suggère en effet qu'ils se sont formés à cet instant (fig. 15 dans[7]).

(b) Les conditions de cristallisation sont différentes.

Si le solvant ou la température T_c diffère d'une étape à l'autre de la croissance, on peut modifier la forme des cristaux si celle-ci dépend, comme dans le cas du POE, des conditions de cristallisation. De telles expériences d'ensemen-

cement, répétées à différentes T_c ou dans divers solvants, permettent alors de former des cristaux dont les couronnes successives sont de forme variable (fig. 16 dans[7]). A chaque étape, une germination secondaire se produit, qui donne également tous les intermédiaires entre les cristaux les plus compliqués formés dès la première cristallisation, et les plus simples formés lors du dernier ensemencement.

Les expériences de filiation permettent aussi de suivre l'apparition et la disparition des faces de troncature et montrent que, quelle que soit la forme géométrique des cristaux, leurs axes cristallographiques sont conservés. Elles permettent donc de reconnaitre morphologiquement les axes a^* et b^* des cristaux carrés puisqu'il suffit de faire croître sur ceux-ci une couronne dans laquelle apparait la face (010), et ont été, pour cette raison, largement utilisées dans cette étude .

Si l'orientation cristallographique est la même en chaque point de ces cristaux (mis à part des phénomènes de maclage éventuels), il n'en est pas de même de l'orientation des plans de repliement dont la direction peut varier d'une couronne de croissance à l'autre. Les différences d'orientation de ces plis correspondent aux limites de secteurs des cristaux. Ces limites ne sont en général pas orientées selon des directions cristallographiques de faible indice ; en fait, leur orientation varie d'une manière continue comme le rapport des vitesses de croissance linéaire des faces limitant le cristal.

(c) Les conditions de cristallisation et l'échantillon sont différents.

Alors que les deux procédés de filiation décrits ci-dessus sont valables pour tous les polymères cristallisables, le système des copolymères POE-PS permet également de faire varier la nature de l'échantillon. On obtient alors des cristaux hybrides dans lesquels les couronnes de croissance successives

sont soit des copolymères, soit de l'homopolymère POE.
De même, ces couronnes peuvent être à double ou simple couche cristalline de POE, et peuvent évidemment avoir toutes les morphologies déjà décrites. La seule continuité existant dans ces ensembles hybrides est le réseau cristallin du POE, indépendamment de la nature de l'échantillon ou de la présence de séquences PS à la surface du cristal.

C. Etudes de Microscopie électronique.

Les études de microscopie électronique sur ces cristaux[8] avaient deux objectifs :

- d'une part, mesurer l'épaisseur des lamelles pour en déduire celle des couches PS et POE.

- d'autre part, préciser la structure cristalline du POE encore relativement peu étudiée[36-40].

1. Mesures d'épaisseur

Les mesures d'épaisseur ont été faites sur des cristaux lamellaires ombrés avec du platine. L'épaisseur totale de la lamelle peut être calculée en mesurant la longueur de l'ombre sur le bord non éclairé du cristal, connaissant l'angle d'ombrage. Elle a en outre été comparée à des mesures de diffraction de rayons X aux petits angles faites avec une caméra de FRANKS[41] dont la collination ponctuelle était nécessitée par le peu d'échantillon disponible.

Les répliques ombrées permettent dans certains cas de visualiser les structures à simple ou double couche cristalline de POE (fig. 1 à 3 dans[8]). En outre, les mesures d'épaisseur sont en accord avec ces deux types de structure. C'est ainsi que, dans l'EB à 25°C, les lamelles du Cop. A ont 150 Å d'épaisseur alors que celles du Cop. E, à double couche cristalline mesurent 250 Å (tableau 1 dans [8]).

Les épaisseurs des couches POE et PS peuvent être calculées à partir de l'épaisseur totale du cristal, de la composition w_p ou de x, et du modèle de structure adopté (fig. 12 ou fig. 13).

On a en effet, pour les cristaux à simple couche de POE

$$\frac{l}{L} = \frac{x}{2\rho} \qquad (8)$$

et pour les cristaux à double couche de POE :

$$\frac{l}{L} = \frac{x}{\rho} \qquad (9)$$

ρ étant le rapport des volumes spécifiques du POE et du PS défini précédemment.

Pour les échantillons étudiés, l'épaisseur de la couche unitaire de POE reste toujours dans le domaine des 60 à 100 Å, ce qui est en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature pour les cristaux de POE[33,34].
Cependant, BARNES et PRICE[33] signalent l'existence pour le POE de cristaux à double lamelle, d'épaisseur totale voisine de 200 Å.

Les couches de PS quant à elles, ont une épaisseur limitée à des valeurs comprises entre 30 et 55 Å lorsqu'il y a fractionnement.

2. Diffraction des électrons.

Ces études et leurs interprétations seront divisées selon la technique expérimentale utilisée : d'une part les diagrammes de microdiffraction et d'autre part les observations en champ sombre (images de Bragg).

a) Diagrammes de microdiffraction.

Un tel diagramme et son orientation par rapport au cristal diffractant a déjà été donné dans la figure 18. Sa principale caractéristique est la symétrie de type tétragonale, les taches les plus intenses correspondant à un espacement de 4,6 Å.

Cependant, si l'on évite de bruler le cristal en travaillant aux très faibles intensités du faisceau des électrons, des taches d'intensité plus faible, et qui disparaissent après une dizaine de secondes, sont visibles, qui démontrent que la

Figure 19.

Cliché de diffraction des électrons d'un cristal lamellaire (copolymère E). L'orientation relative de ce cliché et du cristal de la figure 21 est exacte.

Figure 20.

Cliché de diffraction des électrons d'une macle (120) (Ex. cristaux des figures 26 et 29 à 33).

Figure 21 (a) et (b)

Micrographies en champ sombre d'un cristal de POE.
Taches selectionnées : 120
(a) Normale aux plans diffractants verticale
(b) Normale aux plans diffractants horizontale

Figure 22.

Figures de moiré de deux cristaux de copolymère E superposés. Normale aux plans diffractants horizontale.

Figure 19

Figure 20

(a)

Figure 21

(b)

Figure 22

symétrie est en fait orthorhombique .

Les quatre taches intenses résultent de la diffraction par les plans parallèles aux plans de croissance des cristaux carrés, qui sont donc des faces (120).

Les taches 020 et 110 de faible intensité permettent de caractériser les faces (010) des cristaux hexagonaux. Cette indication permet dès lors une reconnaissance morphologique des axes a^* et b^*, alors que pour les cristaux carrés cette distinction n'est possible qu'en formant leurs diagrammes de diffraction. Il est évident d'après les diagrammes de diffraction que les chaines du POE sont empaquetées selon une symétrie tétragonale. Cependant, la symétrie orthorhombique qui apparait par les taches de faible intensité suggère qu'il y ait une alternance de propriété de ces chaines le long de l'axe b. La structure propre de la chaine est une hélice 7-2.
Le long de l'axe b, cette alternance pourrait alors être due soit à une inversion du sens des hélices, gauche ou droite, soit à une différence dans l'orientation des hélices qui vues selon l'axe c peuvent être représentées par des heptagones (fig. 18 tirée de[36]).

Sous le faisceau des électrons, cette distinction est rapidement perdue, et les diagrammes de diffraction où ne subsistent que les taches 120 proviennent alors de cristaux dans lesquels ne s'est maintenu que l'empaquetage à symétrie tétragonale d'hélices sans caractère propre.

D'autre part, l'orientation des chaines normalement à la lamelle a une conséquence qu'il convient de noter : le plan de base du cristal n'est pas un plan (001) puisque la maille du POE est monoclinique ; c'est approximativement un plan $(10\bar{4})$ qui passe donc, pour les diverses chaines situées sur l'axe a, à des niveaux différents de la maille, qui correspondent également à des atomes de la chaine différents. Cela signifie que si le plan des plis (plan de base du cristal) est défini avec préci-

sion, les molécules ne sont pas pliées à des positions identiques de la chaine ; autrement dit le repliement n'est pas relié à des atomes ou des liaisons particulières dans cette chaine, comme l'hypothèse en avait été avancée dans le cas du polyéthylène[32]

b) Sélection de diffraction.

Dans le diagramme de diffraction, chaque paire de taches intenses 120 diamétralement opposées résulte de la diffraction par des plans dont la normale est parallèle à ce diamètre. Dans le cas des cristaux carrés ces plans sont évidemment parallèles aux faces de croissance. L'image de Bragg obtenue avec une de ces taches révèle que les quatre secteurs du cristal diffractent différemment (fig. 21 a).

En effet, la paire de secteurs limités par des plans de croissance parallèles aux plans diffractants diffractent plus uniformément que les autres, dans lesquels on observe des striations perpendiculaires aux plans de croissance. Il est clair qu'en sélectionnant l'un des deux autres spots 120 on observe le même effet, les striations apparaissant cette fois dans la paire de secteurs qui diffractaient uniformément auparavant (fig. 21 b).

Ces effets doivent être attribués à une plus grande régulatité des plans (120) parallèles aux faces de croissance que de ceux qui leur sont normaux ; les premiers contiennent les repliements des chaines, les seconds sont reliés par ces repliements.

Les striations doivent donc être attribuées à de légères désorientations des chaines dans le plan des repliements, par rapport à la normale au plan du cristal. L'origine du phénomène est donc liée à la présence des repliements. Cependant deux interprétations peuvent être envisagées :

La première qui semble la plus probable fait intervenir

les tensions provoquées par les repliements. L'ensemble de ces tensions orientées perpendiculairement au plan de croissance peut provoquer une légère dilatation de la maille dans une direction parallèle à la direction des repliements, tout en n'affectant pas les distances des plans qui leur sont perpendiculaires. Il en résulterait que les cristaux ne sont pas parfaitement plans, car chacun des secteurs comporterait des ondulations perpendiculaires aux faces de croissance.
Dans cette hypothèse, les striations de la figure 21 reflèteraient ces ondulations qui se seraient maintenues après sédimentation du cristal.

Selon l'autre hypothèse, avancée par Bassett et al[42] et plus récemment par Khoury[43] (qui ont observé ces mêmes effets dans les cristaux de poly4méthyl pentène1) le cristal est légèrement pyramidal, et cette forme serait due à la dilatation de la maille dans la direction perpendiculaire aux repliements. Les striations résulteraient donc uniquement de l'aplatissement de ces cristaux lors de leur sédimentation.

Comme on voit, les deux hypothèses conduisent à admettre une légère dilatation de la maille dans une direction respectivement parallèle ou perpendiculaire au plan des repliements. Les évidences expérimentales sont insuffisantes pour trancher clairement entre elles. Nous préférons cependant l'explication qui fait intervenir une déformation " a priori" du cristal en raison de la généralité avec laquelle ces striations sont observées. D'autre part la dilatation de la maille parallèlement aux repliements nous semble plus vraisemblable car les chaines adjacentes liées par ces repliements ne peuvent pas se libérer des tensions qu'ils provoquent. Par contre les chaines faisant partie de deux plans de croissance adjacents, n'étant pas liées matériellement, peuvent se relaxer plus aisément des contraintes éventuelles provoquées par les repliements.

Cet effet de striations peut également être observé sur

des moirés obtenus accidentellement avec deux cristaux superposés et légèrement tournés l'un par rapport à l'autre (fig. 22). On voit en effet que dans les secteurs où les plans diffractants sont parallèles aux plans des repliements (secteurs diffractant uniformément) les franges sont régulières. Par contre, lorsque ces mêmes franges traversent les secteurs adjacents (contenant des striations), elles apparaissent beaucoup plus ondulées.

En outre, ces moirés révèlent que les cristaux ne contiennent que très peu de defauts, visibles par l'apparition de demi-franges supplémentaires. Cette régularité du réseau cristallin exclut pratiquement la possibilité d'incorporation de chaines de PS dans le cristal ou la traversée de la lamelle cristalline par ces chaines, ce qui justifie a posteriori les modèles proposés au début de cette étude (fig. 12 et 13).

D. Macles simples et polysynthétiques du POE.

Au cours de l'étude des cristaux lamellaires, nous avons rencontré de nombreux exemples de macles[9]. Rappelons que deux cristaux sont maclés quand ils sont associés suivant une loi de géométrie définie, et lorsque cette association se retrouve dans des cas fréquents.

Dans le domaine des cristaux de polymères, seuls quelques exemples de macles sont cités, en particulier dans les hédrites du polyéthylène[32,44] qui font intervenir des conditions de formation souvent mal définies.

Les préparations dans lesquelles les macles sont les plus nombreuses ($\sim$ 5 % du total des cristaux) ont été obtenues par la technique d'autoensemencement déjà décrite.
Cependant leur proportion peut être notablement augmentée et atteindre 50 % de l'ensemble des cristaux, lorsque les germes proviennent d'une cristallisation initiale plus rapide (T_c basse). C'est ainsi que la "préparation standard" à laquelle nous nous réfèrerons dans la suite de ce travail est constituée par du copolymère E cristallisé dans le paraxylène à 25°C, les germes utilisés étant formés par cristallisation à -30°C d'une solution du même copolymère dans le xylène et dissolution partielle à +30°C. C'est dans cette préparation qu'ont été observés les exemples les plus nombreux et les plus complexes de macles polysynthétiques.

1. Les deux modes de macle : "règle de formation des macles".

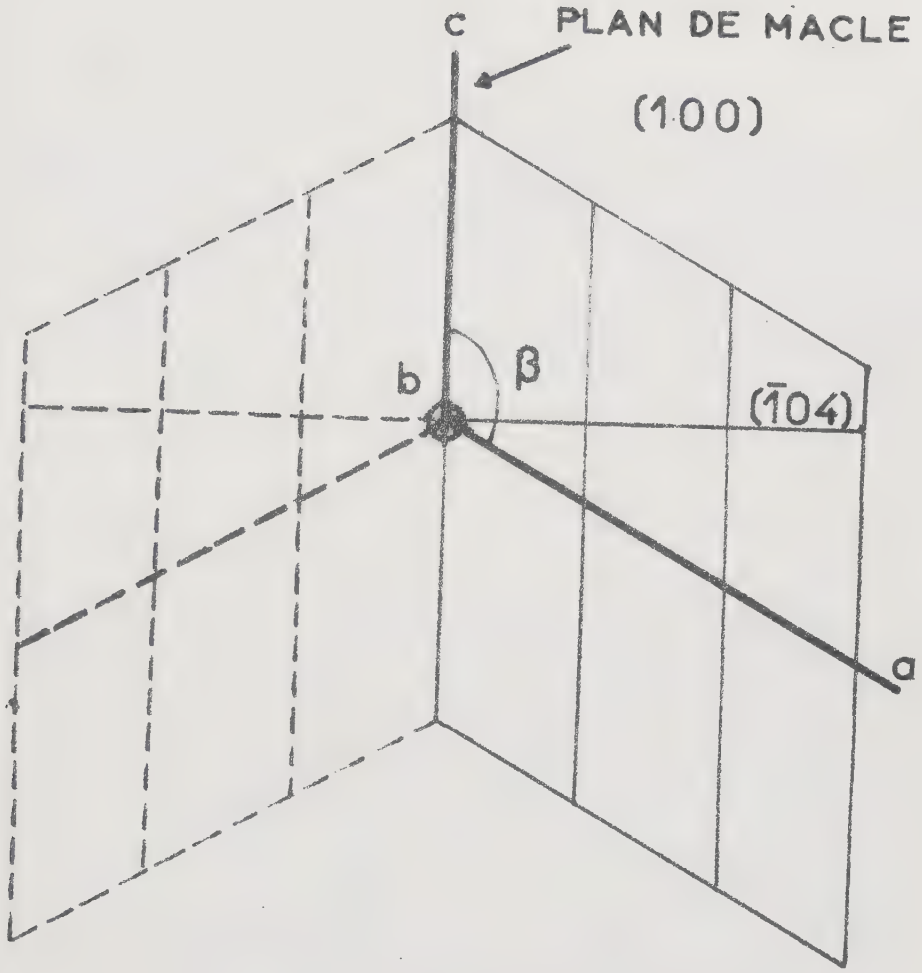
Les macles observées au cours de cette étude sont toutes des macles (hk0). En outre, parmi toutes les macles de ce type qui sont possibles, nous n'en avons rencontré que deux : les macles (100) et (120).

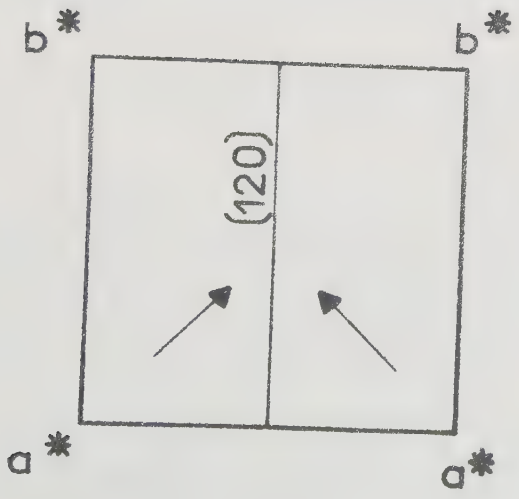
Figure 23.

Représentation d'une macle (100). Le plan de macle est plan de symétrie pour l'inclinaison de l'axe a.

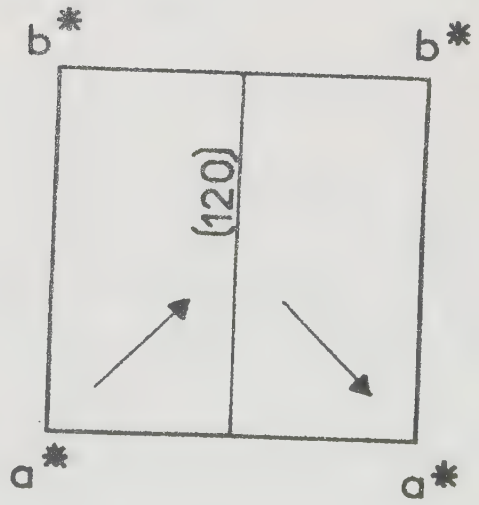
Figure 24.

Les deux possibilités de macles (120).
La flèche indique l'inclinaison de l'axe a sur le plan $(10\bar{4})$. Seul le cas représenté par la figure 24 (a) est réalisé (voir texte).





(a)



(b)

a) Macles (100)

Les macles (100) ont un plan de composition qui contient l'axe b du cristal. Les deux parties de la macle ne diffèrent que par l'inclinaison de l'axe a par rapport au plan du cristal. On peut remarquer que dans ce mode de macle, le plan de composition est plan de symétrie pour l'inclinaison de cet axe a (fig. 23).

b) Macles (120)

Dans ces macles, les deux parties du cristal sont tournées de $\pi/2$ l'une par rapport à l'autre. Cependant, deux possibilités de macles (120), représentées par la fig. 24 existent : le plan de composition peut être, ou non, plan de symétrie pour l'inclinaison de l'axe a (représentée par une flèche) dans les deux parties de la macle. Or toutes les observations faites montrent que seule la macle représentée par la figure 24a est réalisée.

Les macles polysynthétiques du POE que nous avons observées résultent donc de la combinaison logique de deux modes de macle seulement : (100) et (120) pour lesquels le plan de composition est plan de symétrie de la macle.

2. Méthodes d'identification des macles.

Dans la pratique, les macles sont identifiées par leur morphologie particulière. Cette reconnaissance n'est toutefois qu'empirique, et une caractérisation complète nécessite l'utilisation de la diffraction des électrons et de la sélection de diffraction.

a) Diffraction des électrons.

Les diagrammes de diffraction mettent en évidence l'exis-

tence des macles (120), à condition que les deux parties de la macle soient d'importance comparable. Ces diagrammes ont une symétrie apparemment tétragonale, due à la présence de taches de faible intensité supplémentaires (fig. 20). Ils résultent en fait de la superposition de deux diagrammes tels que celui de la figure 19, tournés de 90° l'un par rapport à l'autre et fournissent ainsi une indication sur les orientations respectives des axes cristallographiques des constituants de la macle.

Des diagrammes de diffraction analogues à celui de la figure 20 avaient été fréquemment observés avec des cristaux de POE [36-45-46], mais n'avaient jusqu'alors pas reçu d'explication satisfaisante.

En ce qui concerne par contre les macles (100), elles ne sont pas décelables par les diagrammes de diffraction des cristaux lamellaires : en effet, ceux-ci ne comportent que des taches (hk0), et ne peuvent donc fournir aucune information sur l'angle β de la maille. Ces macles ne sont visibles que par sélection de diffraction, et par certains effets morphologiques que nous allons analyser.

b) Sélection de diffraction.

La microscopie en champ sombre est une méthode idéale pour l'étude des macles lorsque les différents constituants donnent des taches de diffraction distinctes : en sélectionnant chacune des taches du diagramme, on peut en effet "allumer" ou "éteindre" les differents constituants de la macle en champ sombre. Pour le POE toutefois cette méthode d'étude ne serait applicable et, dans le cas des macles (120) seulement, qu'en sélectionnant les taches 020 ou 110 ; mais leur intensité est trop faible, et elles disparaissent après quelques secondes.

Les taches 120 utilisées pour former les images en champ sombre sont communes aux divers constituants de la macle,

qui apparaissent donc tous brillants en champ sombre. Néanmoins, les plans de composition diffractent plus intensément que les autres parties du cristal et marquent ainsi les limites des différents constituants de la macle.

Les plans de macle (120) ne sont apparents que lorsque la tache choisie provient de la diffraction sur des plans qui leur sont parallèles. Il est donc nécessaire de former les deux figures de champ sombre obtenues avec des spots 120 et $\bar{1}20$ adjacents pour mettre en évidence tous les plans de macle. Par contre, les plans de macle (100), apparaissent comme des lignes brillantes dans les deux figures de champ sombre.

c) Reconnaissance morphologique des macles.

Différents effets morphologiques spécifiques aux deux modes de macle permettent une reconnaissance rapide des cristaux maclés :

Deux sommets voisins du cristal séparés par un plan de macle (120) sont identiques. Lorsque les conditions de cristallisation sont telles que la face (010) apparait, la reconnaissance des flans de macle (120) devient immédiate : en effet, les deux sommets voisins sont tous les deux soit tronqués (axes b^*), soit aigus (axes a^*). Pour cette raison, nous avons fait toute l'étude sur les macles en utilisant des cristaux dans lesquels l'axe b^* est tronqué.

Par contre, les macles (100) ne sont pas visibles par cette méthode puisque les axes cristallographiques sont conservés. Cependant des effets morphologiques secondaires associés à l'existence des plans de macle permettent leur identification. Ces effets dépendent pour une forte part des conditions de cristallisation. Pour les cristaux des figures 25 et suivantes ("préparation standard") on constate que :

- les faces (010) sur lesquelles émerge un plan de macle

Figure 25.

Classification des macles satisfaisant à la "règle de macle" définie dans le texte.

Flèche : même convention que dans la figure 24

Plans de macle (100) : tirets

Plans de macle (120) : traits pleins

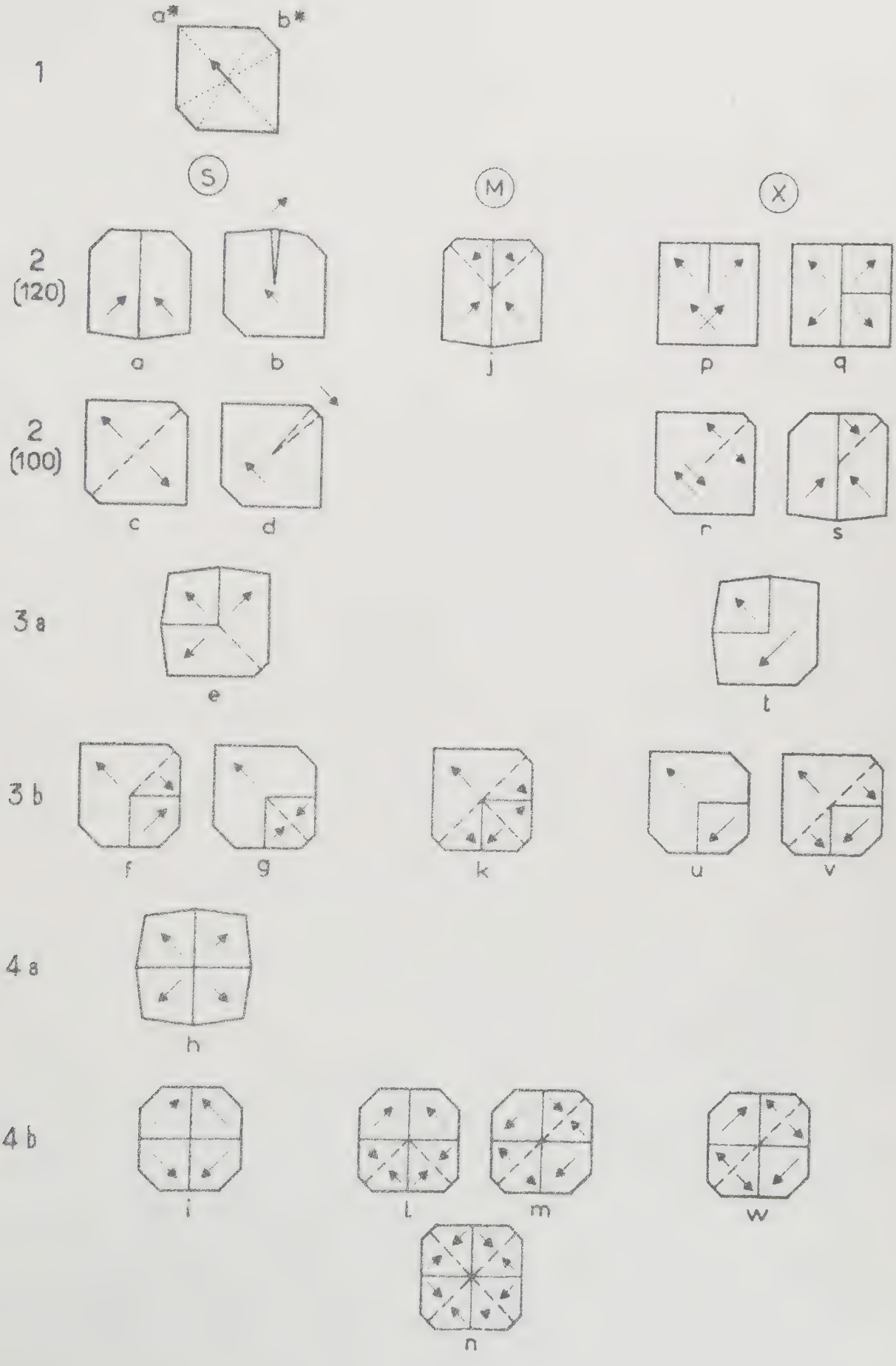
Les limites de secteurs sont seulement représentées sur le cristal 1 non maclé.

La classification des macles est basée sur le nombre de leurs axes a^* ou b^* apparents.

Colonne S : combinaisons simples

Colonne M : macles de la colonne S comportant des plans de macle (100) supplémentaires.

Colonne X : cristaux ne satisfaisant pas à la règle de macle.


1
a*
b*
S
M
X
2
(120)
a
b
j
p
q
2
(100)
c
d
r
s
3a
e
t
3b
f
g
k
u
v
4a
h
4b
i
l
m
w
n

(100) sont plus courtes et plus arrondies qu'en l'absence de macle.

- l'émergence d'un plan de macle (100) ou (120) se traduit sur la face de croissance correspondante par la formation d'une petite bosse, indiquant une vitesse de croissance légèrement supérieure de la face au voisinage du plan de macle.

- lorsqu'un plan de macle(120)existe entre deux axes a^*, la face de croissance affecte la forme d'un toit ; cet effet n'existe toutefois pas entre deux axes b^*.

- Enfin, l'examen des répliques montre que les plans de macle ont une épaisseur plus grande que l'ensemble de la lamelle puisqu'ils apparaissent en relief à la surface du cristal.

L'ensemble de ces effets morphologiques permet de reconnaître sans ambiguité l'existence des macles. Mais la seule morphologie ne suffit pas pour les caractériser de façon absolue car les microsecteurs (100) provoquent la même déformation du cristal qu'un plan de macle (100). Seule la sélection de diffraction qui permet la reconnaissance de tous les plans de macle est un critère valable et a été utilisée aussi souvent que possible.

3. Classification des macles.

En combinant les deux modes de macle décrits précédemment on peut construire un ensemble de cristaux maclés représenté par la figure 25. Ces possibilités ont été groupées selon le nombre d'axes a^* ou b^* apparents dans les macles ainsi formées. La forme extérieure des cristaux est celle que l'on obtient avec le Cop. E cristallisé dans le paraxylène à 25°C, (préparation standard) et peut être comparée au cristal 1 normal représenté au haut de la figure 25.

Les deux modes de macle (120) et (100) sont représentés par les modèles a et c, sur lesquels on peut observer les effets morphologiques associés à ces macles et par les figures 26 et

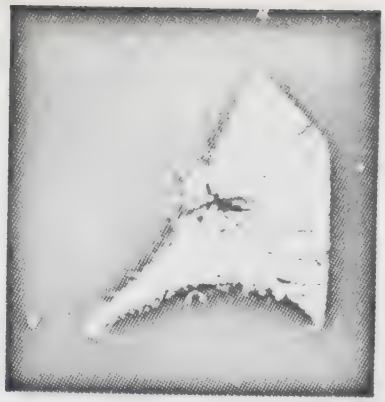
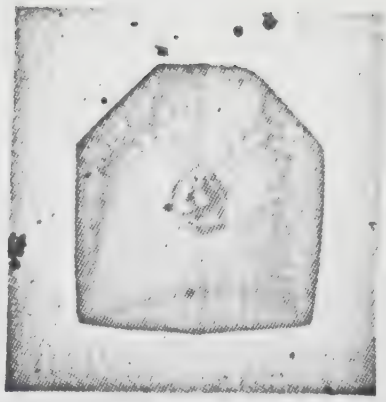
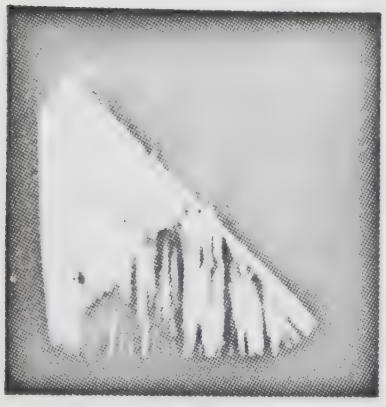
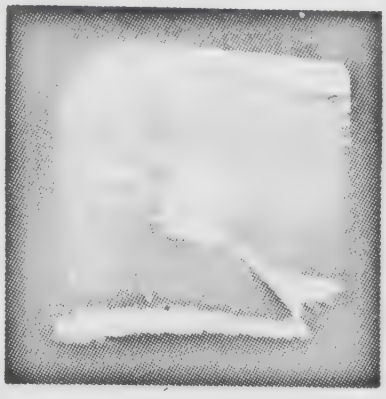
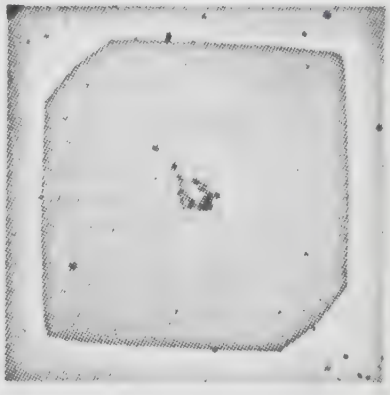
Exemples de macles et identification par microscopie en champ sombre.
Les photos sont placées dans l'ordre (a), (b), (c)
(a) Micrographie en champ sombre. Normale aux plans diffractants horizontale
(b) Micrographie en champ sombre. Normale aux plans diffractants verticale.
(c) Micrographie en champ clair.
Toutes les figures représentent un champ de 25 μ de côté

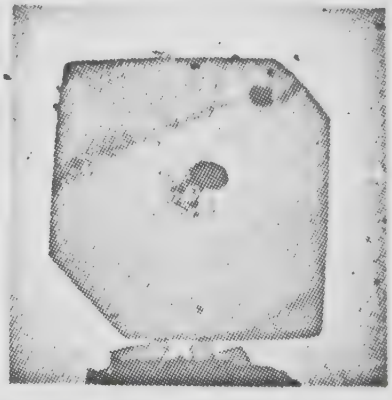
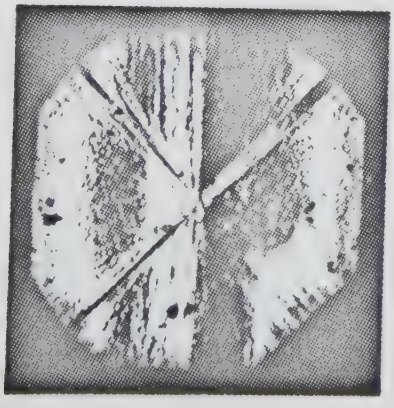
Figure 26.
Macle 2 (120) - Modèle a de la figure 25

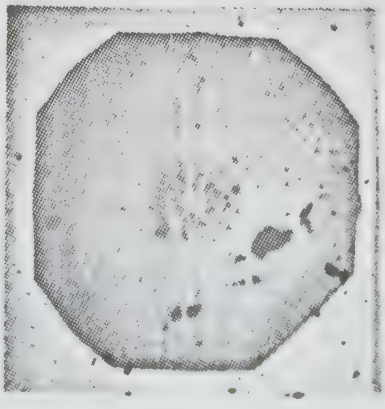
Figure 27.
Macle 2 (100) -(Modèle c)

Figure 28.
Macle 2 (100) - (Modèle d)

Figure 29.
Macle 4b (modèle i) avec des microsecteurs maclés additionnels : Trois microsecteurs (100) : coins inférieur gauche et supérieurs droit et gauche
Un microsecteur (120) : face droite.



27.

Le cristal 3a et les deux formes possibles du cristal 3b sont représentés par les modèles e, et f et g respectivement et par les figures 30 à 32. Dans ces cristaux les deux plans de composition (120) sont à angle droit. En l'absence de la "règle de formation des macles" les modèles t et u pourraient également exister. C'est en fait l'existence d'un seul modèle de macle 3a et la présence d'un plan de macle (100) dans tous les cristaux de cette catégorie qui ont conduit à envisager l'existence de deux modes de macle seulement.

Les cristaux contenant quatre plans de macle (120) ont quatre sommets identiques : c'est le cas des modèles 4a et 4b (modèles h et i). Ces cristaux qui possèdent deux plans de symétrie équivalents ont évidemment une forme très régulière.

En outre, lorsque les cristaux maclés possèdent deux axes (010) qui ne sont pas contenus dans un plan de macle (100), la formation de plans de macle (100) supplémentaires peut être envisagée. Ces possibilités supplémentaires sont représentées dans la colonne M, par les modèles j (dérivant du cristal 2a (120)), k (cristal 3b ; fig. 33) et l, m et n (cristal 4b).

Enfin, il peut arriver que deux plans de macle voisins délimitent un microsecteur maclé. Cette possibilité est représentée par les modèles b et d qui correspondent à des macles (12o) et (100) respectivement (et fig. 28). Ces microsecteurs ne modifient pas les orientations cristallographiques du reste du cristal : un ou plusieurs d'entre eux peuvent donc être insérés le long de n'importe quel axe (120) ou (010) du cristal, que celui-ci contienne déjà un plan de macle ou non.

Enfin, la colonne X de la figure 25 représente quelques types de cristaux qui ne satisfont pas la "règle de formation de macle" et qui n'ont jamais été observés.

Par contre, nous avons pu observer malgré la relative rareté de certains d'entre eux tous les cristaux des colonnes S

et M de la figure 25, excepté le cristal n. Quelques exemples de ces macles sont représentés dans les figures 26 à 33 déjà mentionnées, qui illustrent également la méthode de reconnaissance des macles par microscopie en champ sombre.

4. Fréquence des macles.

La fréquence de formation des différentes macles de la figure 25 n'est évidemment pas égale. Une statistique portant sur 300 cristaux de la "préparation standard", dont 50 % sont maclés donne la répartition suivante :

- Macles 2 (100) : 33 %
  2 (120) : 28 %
  3b : 31 %
  3a : 4 %
  4b : 4 %
  4a : 1 seul cristal observé.

La relative rareté des cristaux 3a par rapport aux cristaux 3b, et celle des cristaux 4a comparée aux cristaux 4b montre que l'énergie requise pour former un plan de macle (120) entre deux axes a^* du cristal (σ_a) est plus grande qu'entre deux axes b (σ_b).

En tenant compte des fréquences observées et de la probabilité de formation de chaque classe de macles, on peut calculer le rapport des énergies σ associées à chaque type de plan de macle.

Nous avons ainsi trouvé que :

$$\sigma_{(100)} \sim \sigma_b \qquad (10)$$

et $$\sigma_a \sim 3\sigma_b \sim 3\sigma_{(100)} \qquad (11)$$

sans toutefois pouvoir trouver d'explication satisfaisante à ces relations dérivées de l'expérience.

D'autre part, les fréquences observées ne semblent dé-

pendre que peu des conditions de cristallisation. Il conviendrait toutefois d'estimer, par une étude statistique détaillée, l'influence de facteurs tels que la température de cristallisation ou de recuit des germes, le solvant, ou la nature de l'échantillon (copolymère ou POE).

5. Origine des macles.

L'origine des macles doit être située dans le germe qui initie la croissance cristalline, celle-ci ne faisant que conserver et rendre visible l'existence des macles. En effet, les plans de composition se rejoignent au centre du cristal maclé, qui n'est autre que le germe.

On peut alors envisager que les germes submicroscopiques contenus dans la solution coalescent lorsque celle-ci est portée à la température de cristallisation. La coalescence de différents germes lorsqu'ils sont en position maclée pourrait alors être à l'origine des macles observées. Cette hypothèse suppose néanmoins que les germes qui coalescent soient reliés les uns aux autres car la coalescence de germes séparés est très improbable (47). L'existence de germes reliés par du matériau amorphe (chaines polymériques partiellement dissoutes) a été envisagée récemment pour le polyéthylène par Blundell et Keller (48) pour expliquer les très grands rayons de giration de ces germes tels qu'ils ont été mesurés par diffusion de la lumière, et a été, récemment effectivement observée (49).

Cependant, il ne semble pas que, tout au moins, dans le cas présent une telle hypothèse puisse être retenue. En effet, les masses moléculaires des séquences POE de tous nos échantillons sont relativement faibles : elles ne représentent en effet que 6 à 10 repliements dans la lamelle cristalline. On conçoit donc difficilement que de telles molécules puissent connecter deux germes dont elles constitueraient en outre

Figure 30.

Macle 3a (Modèle e)

Figure 31.

Macle 3b asymétrique (modèle f)

Figure 32.

Macle 3b symétrique (modèle g)

Figure 33.

Macle 3b, modèle k comportant un microsecteur maclé (120) additionnel (face supérieure).

une partie de l'édifice cristallin. D'autre part, on peut admettre que la coalescence de germes interconnectés puisse être à l'origine des macles formées par un nombre relativement limité de constituants. L'existence de macles polysynthétiques pouvant être formées de dix constituants ou plus (fig. 29) impliquerait l'existence en solution de structures extrèmement complexes qui apparaissent peu vraisemblables.
Enfin, une telle hypothèse ne rend que partiellement compte de l'influence prépondérante de la température de cristallisation à laquelle ont été formés les germes. Nous avons vu en effet, que la proportion de cristaux maclés augmente très sensiblement lorsque la première cristallisation est faite à basse température (T_c = -30°C). Cette observation permet de formuler une autre hypothèse sur l'origine probable des macles et sur le mécanisme de formation de germes maclés.

Les cristaux formés à basse température contiennent certainement de nombreux défauts cristallographiques et des plans de macles. Lorsque la solution est ensuite portée à haute température, le recuit de ces cristaux provoque leur dissolution. Cependant les zones qui contiennent des plans de macle semblent mieux résister au recuit que les zones qui ne sont pas maclées. Un tel comportement est en général associé à une plus grande épaisseur de la lamelle cristalline, qui est effectivement observé au voisinage des plans de macle. D'autre part, les plans de composition, qui sont des plans de moindre énergie, sont des sites privilégiés pour permettre un épaississement du cristal par réarrangement des chaines cristallines.

D'après ce mécanisme, la combinaison d'une cristallisation brutale qui produit des cristaux contenant de nombreux défauts, puis de leur dissolution presque totale qui laisse subsister préférentiellement les zones maclées serait donc une méthode générale pour obtenir de fortes proportions de cristaux de polymères maclés.

Une telle préoccupation est en fait assez originale : en général, la formation de macles est en effet un accident de croissance qu'on cherche à éviter en opérant dans des conditions de cristallisation douces. Dans le cas présent, la méthode de préparation utilisée a cependant permis de former et d'observer des macles polysynthétiques compliquées, qui avaient été prévues sur la base de la "règle de macle".

6. Origine de la règle de formation des macles

On peut enfin essayer de formuler quelques hypothèses sur l'origine de la règle de formation de macle que nous avons observée.

Dans les cristaux de molécules simples, la plus grande fréquence de formation d'un mode de macle donné est interprété par la moindre énergie requise pour former le plan de composition. Une telle interprétation doit évidemment s'appliquer aux cristaux de polymère, dans lesquels l'axe c est matérialisé par une chaine à structure périodique. Elle doit en particulier pouvoir rendre compte :

1) de l'absence de macles (hkl)

2) de notre observation expérimentale selon laquelle, parmi toutes les macles (hk0) possibles théoriquement dans les cristaux de POE, seules sont formées celles pour lesquelles le plan de composition est plan de symétrie.

L'absence des macles (hkl) se conçoit aisément ; de telles macles impliqueraient en effet, dans des lamelles de 100 Å d'épaisseur, l'existence de plans de composition dans lesquels chaque chaine du cristal changerait d'orientation cristallographique, les deux constituants de la macle étant en outre reliés par des liaisons covalentes, ce qui apparait peu vraisemblable. En fait, de telles "macles" ne peuvent être envisagées que dans des structures multilamellaires, pour lesquelles le plan de compo-

sition, situé entre les cristaux superposés, ne serait en fait pas matérialisé.

Il apparait donc que seules les macles (hk0) dans lesquelles les chaines sont parallèles au plan de composition et qui entrainent une déformation moindre de la structure cristalline au voisinage du plan de macle, doivent être envisagées dans les cristaux de polymère.

Si l'on assimile alors les chaines de polymère à des cylindres dont la position sur l'axe c est quelconque, il est évident que toutes les macles (hk0) pourraient exister. Qu'il n'en soit pas ainsi indique que la symétrie propre et la périodicité de la structure sur l'axe des chaines ainsi que la position relative de celles-ci dans la direction (001) jouent un role prépondérant.

On peut alors admettre que chaque mode de macle peut être caractérisé par une séquence de positions relatives des chaines qui assure la meilleure transition entre les deux cristaux. La répétition de cette séquence de positions particulières des chaines au niveau du plan de la macle n'est évidemment possible que si ce dernier est en même temps plan de symétrie des deux cristaux maclés. Dans le cas contraire en effet, le nombre des chaines se trouvant dans un état perturbé est accru, ce qui de toute évidence est plus défavorable du point de vue énergétique.

Cette analyse n'est cependant que très grossière : elle ne fait intervenir ni la nature du plan de macle qui peut passer entre les chaines ou les contenir (rangée de macle), ni la structure cristalline du POE. Une analyse détaillée ne pourrait être envisagée que si cette structure était parfaitement connue, ce qui n'est pas le cas. Une telle étude pourrait en particulier aider à définir le rôle de la symétrie propre de la chaine et de la périodicité de sa structure dans la formation préférentielle de certains modes de macles. Inversement, il conviendrait d'étudier

les macles de polymères tels que le polyéthylène dont la structure cristalline est parfaitement connue, pour estimer l'importance de ces facteurs.

CONCLUSION

Au terme de cette étude, il convient de résumer et, dans une certaine mesure, de regrouper les différentes conclusions auxquelles nous sommes parvenus et qui touchent en fait à divers domaines.

Nous avons étudié les copolymères biséquencés polyoxyéthylène-polystyrène. Le choix de ce type de copolymère est justifié par son originalité : il associe en effet dans une même molécule deux séquences incompatibles dont l'une est cristallisable et l'autre ne l'est pas. Ces propriétés contradictoires voire opposées sont à l'origine d'un comportement complexe. En effet, les séquences de même nature se regroupent dans des domaines dont au moins l'une des dimensions est comparable à celle des séquences. Ces domaines sont organisés dans des structures et des textures extrèmement variées qui dépendent de la composition du copolymère, de la température et, éventuellement de la nature du solvant utilisé.

Faisant suite à d'autres travaux sur la structure de leurs gels mésomorphes formés en solution concentrée, notre étude a été consacrée d'une part aux transitions d'état des copolymères POE-PS en masse et d'autre part aux cristaux lamellaires qu'ils forment en solution diluée. Nous avons tenté de préciser la configuration de chacune des séquences dans les microdomaines et l'influence des interactions qui existent entre les séquences incompatibles de la molécule.

1. Dans les échantillons en masse, les transitions d'état propres aux deux séquences (cristallisation et fusion du POE, transition vitreuse du PS) coexistent, ce qui implique que les séquences PS et POE sont séparées en des domaines micellaires bien délimités. Cependant, les différentes structures formées provoquent une variation des températures de transition qui entraine un comportement complexe.

C'est ainsi que pour les copolymères riches en PS, la phase continue constituée par les séquences PS forme, au refroi-

dissement, une matrice vitreuse dans laquelle sont inclus des domaines de POE. La dispersion de ces domaines se traduit par leur cristallisation dans deux domaines de température distincts, et qui est liée à la présence ou à l'absence de germes stables. D'autre part, la contraction quasi-instantanée de la matrice vitreuse du PS met en évidence une grande mobilité locale de ces séquences, au voisinage des domaines qui cristallisent. Un tel comportement, tout à fait original par rapport au PS en masse, ne peut-être attribué qu'à l'état de dispersion du système.

La cristallisation des copolymères à forte teneur en POE se propage à travers tout l'échantillon et forme des textures sphérulitiques à structure lamellaire, analogues à celles de l'homopolymère. Il aurait été intéressant de caractériser l'état physique des séquences PS prises en sandwich entre ces lamelles, et notamment de situer leur température de transition vitreuse. Nous n'y avons pas réussi. Cette lacune peut tenir à l'imprécision de la méthode de mesure. Elle peut cependant traduire une plus grande mobilité des séquences PS disposées en couche mince. Une telle mesure mériterait d'être reprise en utilisant d'autres méthodes d'investigation, telles que la résonance magnétique nucléaire à larges bandes. La valeur limite de T_g pour ces séquences disposées en couches minces ($\sim$10 Å) devrait en effet correspondre à une transition de second ordre prévue par Gibbs et Dimarzio mais dont l'existence est cachée dans les échantillons macroscopiques tridimensionnels par des effets cinétiques.

Enfin une étude préliminaire a permis de montrer l'importance du mode de préparation et de l'histoire thermique dans la formation des structures mésomorphes -qui peuvent être métastables - de ces copolymères. Leur étude, en faisant varier les nombreux paramètres qui semblent intervenir, devrait être reprise sur la base des résultats actuellement connus. Elle peut apparaitre fastidieuse, mais serait cependant justifiée par

l'originalité de ces copolymères séquencés qui forment des microdomaines de dimensions à peine supérieures aux dimensions moléculaires.

2. Nous avons formé, dans des solutions d'un solvant préférentiel de la séquence PS, des cristaux lamellaires de copolymère contenant jusqu'à 60 % en poids de séquences PS. Si de telles structures sont bien connues pour les homopolymères cristallisables, c'est la première fois qu'elles sont mises en évidence pour des copolymères comportant une séquence amorphe.

Le fractionnement qui accompagne la cristallisation de copolymères riches en PS est une manifestation des interactions qui existent entre les séquences PS gonflées de solvant et les sequences de POE incluses dans la lamelle cristalline. Il nous a permis de formuler un critère de stabilité du cristal qui pourrait être un encombrement critique de la séquence PS à la surface des repliements. Une étude plus détaillée de ce fractionnement pourrait préciser son importance réelle et permettrait sans doute de prévoir les domaines de stabilité des gels obtenus dans des solutions concentrées.

En dehors de leur intérêt propre pour l'étude des copolymères, les cristaux lamellaires se sont révélés un excellent matériau pour étudier la cristallographie du POE. C'est ainsi que les transitions de forme de ces cristaux sont liées à des lois de croissance cristalline tout à fait générales. Les études de microscopie en champ sombre ont d'autre part mis en évidence une anisotropie de la diffraction sur les différents plans cristallographiques des secteurs de croissance. Deux explications opposées, mais qui font toutes deux intervenir une déformation de la maille cristalline liée aux repliements des chaines, ont été proposées, sans qu'il soit pourtant possible de trancher clairement entre elles.

Enfin, nous avons pu produire de nombreux cristaux maclés, qui résultent de la combinaison de deux modes de macle .

L'absence d'autres modes, pourtant envisageables, nous a conduit à admettre une certaine "continuité" du cristal maclé, qui pourrait exister pour tous les cristaux de polymère dans lesquels l'axe c est matérialisé par une chaine. Si une telle généralité était observée, l'analyse des macles formées pourrait fournir des indications précieuses sur la structure cristalline de polymères nouveaux.

REFERENCES.

(1) SZWARC M.,Nature, 178, 1168 (1956)

(2) SZWARC M., REMBAUM, J. Polymer Sci., 22, 189 (1956)

(3) SKOULIOS A., FINAZ G., J. Chim. Phys. 473 (1962)

(4) FRANTA E., Thèse Strasbourg(1965)

(5) LOTZ B., Thèse 3e cycle Strasbourg (1963)

(6) LOTZ B., WITTMANN J. et KOVACS A.J., Preprints IUPAC Meeting, Tokyo-Kyoto, 8, 145 (1966)

(7) LOTZ B. et KOVACS A.J., Kol. Zeit. u. Z.P. 209, 97 (1966)

(8) LOTZ B., KOVACS A.J., BASSETT G.A. et KELLER A., Kol. Zeit. u. Z.P. 209, 115, (1966)

(9) KOVACS A.J., LOTZ B. et KELLER A., sous presse dans J. Macromolecular Sci. Part B.

(10) RICHARDS D.M., SZWARC M., Trans. Faraday Soc. 55, 1644, (1959)

(11) FINAZ G., REMPP P. et PARROD J., Bul. Soc. Chim. Fr., 262, (1962)

(12) KOVACS A.J., Thèse, Paris(1954)

(13) AGAR A.W., FRANK F.C. et KELLER A. Phil. Mag. 4, 32 (1959)

(14) KOBAYASHI K. et SAKAOKU K., Bulletin of the Institute for Chemical Research -Kyoto University- 42, 473 (1966)

(15) O'MALLEY J., Ph.D. Thesis, Syracuse (1967)

(16) FINAZ G., Thèse 3è cycle, Strasbourg (1961)

(17) PRICE F.P., Com. IUPAC Meeting, Wiesbaden (1959)

(18) READ B.E., Polymer, 3, 529 (1962)

(19) AOKI A. et SAWADA S., Rep. Progr. Pol. Phys. Jap.,10, 261 (1967)

(20) KOVACS A.J., Fortschr. Hochpolymer Forsch. 3, 394 (1963)

(21) PIERSON J.F., Thèse Strasbourg (1968)

(22) GIBBS J.H. et DIMARZIO E.A., J. Chem. Phys. 28, 373 (1958)

(23) AVRAMI M., J. Chem. Phys.,7, 1103 (1939), 8, 212 (1940) 9, 177 (1941)

(24) GORNICK F., ROSS G.S., FROLEN L.J., J. Pol. Sci. Part C 18, 79 (1967)

(25) KOVACS A.J. et LOTZ B., à publier.

(26) KELLER A., Phil. Mag. 2, 1171 (1957)

(27) RANCY, Mikrochem. Acta, 254 (1960)

(28) MORGAN, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 18, 500 (1946)

(29) SIGGIA S., STARK A., GARIS J. et STAHL C., Analyt. Chem. 36, 15 (1958)

(30) OBRUHA K., Mikrochem. Acta, 801 (1961)

(31) Documentation technique WATERS INC.

(32) GEIL P.H., "Polymer Single Crystals", Interscience, (1963)

(33) BARNES W. et PRICE F.P. Polymer, 5, 283 (1964)

(34) BALTA CALLEJA F.J. et KELLER A., J. Polymer Sci. A2, 2171 (1964)

(35) KOBAYASHI K., Kagaku, 34, 325 (1964)

(36) BALTA CALLEJA F.J., HAY I.L. et KELLER A., Kol. Zeitsch. u. Z.P., 209, 128 (1966)

(37) RICHARDS J.R., Dissertation Abstracts, 22, 1029 (1961)

(38) WALTER E.R. et REDING F.P., Com. Am. Chem. Soc. Meeting San-Fransisco (1958)

(39) PRICE F.P. et KILB R.W., J. Polym. Sci. 57, 395 (1962)

(40) TADOKORO K., CHATANI Y., YOSHIHARA T., TAHARA S. et MURAHASHI S., Makromol. Chem. 73, 109 (1964)

(41) FRANKS A., British J. Appl. Phys. 9, 349 (1958)

(42) BASSETT D.C., DAMMONT R.F. et SALOVEY R., Polymer 5, 579 (1964)

(43) KHOURY F., communication privée.

(44) KHOURY F. et PADDEN F.J., J. Pol. Sci. 47, 455 (1960)

(45) KOBAYASHI K. - non publié

(46) HOLLAND V.F. - non publié

(47) KOVACS A.J. et MANSON J.A., Kol. Zeitschr. u. Z.P., 214, 1 (1966)

(48) BLUNDELL D.J. et KELLER A., J. Macromol. Sci. (Phys.) sous presse

(49) WILLMOUTH A. et KELLER A., à publier.

Proposition donnée par la Faculté ou
éventuellement, seconde thèse :

Le rôle de la diffusion dans la croissance
des cristaux à partir de solution.